

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS
MATERIAIS - PPGEMM

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE ALUMÍNIO
PELO MÉTODO BRIDGMAN

por

CARMO HEINEMANN
Licenciado em Física

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre

1995

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE ALUMINIO
PELO MÉTODO BRIDGMAN

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica
e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de:

Mestre em Engenharia

Area de Concentração: Ciência dos Materiais

por

CARMO HEINEMANN

Licenciado em Física

1995

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Area de Concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Arno Müller - PPGEMM-UFRGS

Banca Examinadora:

- Prof.Dr. Marlos Dias Diehl - PPGEMM/UFRGS
- Prof.Dr. Guilherme Ourique Verram - Universidade de Joinville(SC)
- Profa.Dra. Berenice Anina Dedavid - PUC(RS)
- Prof.Dr. Arno Müller - PPGEMM/UFRGS - Orientador

Coordenador do PPGEMM
Dr. Telmo Roberto Stronaeccker

AGRADECIMENTOS

- Prof. Dr. Arno Müller - Orientador
- Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS
- Coordenador do PPGEMM - Prof. Dr. Telmo Strohaecker
- Prof. Dr. Francisco José Kiss
- Professores do PPGEMM
- Colega do PPGEMM - Carlos Ferreira

DEDICAÇÃO

Aos pais - Armindo

- Iria

A esposa - Maria

Aos filhos - Lucas

- Matheus

SYNOPSIS

The present work is intended to develop an apparatus for growing single crystals and to study the methodology linked to the subject.

Using eletrolitical aluminum with 99,8% purity, graphite crucibels with single and double conical ends, dislocation speed between 2,44 cm/h and 10,14 cm/h (in four steps), argon atmosphere, a furnace with a thermal gradient of 67 °C/cm and the VERTICAL BRIDGMAN METHOD, single and poly Al crystals have been grown.

Arising from the samples obtained, metallographic tests, Scan Electron Microscopy (SEM) and X-rays (back-reflection Laue method) analysis were effected to evaluate problems on nucleation and growing of crystals, to analyse impurity segregation and to examine the regularity of the crystals.

RESUMO

O presente trabalho destinou-se a desenvolver um dispositivo para crescer monocristais e a estudar a metodologia vinculada ao assunto.

Usando alumínio eletrolítico com 99,8% de pureza, cadinhos de grafite com conicidades simples e dupla, velocidades de deslocamento de 2,44 cm/h a 10,14 cm/h (quatro taxas), atmosfera de argônio, um forno com gradiente térmico de 67 °C/cm e o MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL, foram crescidos mono e policristais de alumínio.

A partir das amostras obtidas foram feitas análises metalográficas, de microscopia eletrônica e de raio X (método Laue de retrocesso) com a finalidade de avaliar problemas de nucleação e de crescimento de cristais, analisar a segregação de impurezas e examinar a regularidade dos cristais.

SIMBOLOGIA UTILIZADA

C_L' : Concentração de soluto no líquido. Variável com o avanço da solidificação.

C_L^\wedge : Concentração de soluto no líquido da interface, numa temperatura T_A .

C_0 : Concentração inicial de soluto no líquido.

C_0' : Composição do último sólido formado.

C_S^\wedge : Concentração de soluto no sólido da interface, numa temperatura T_A .

C_S' : Composição do sólido formado. Variável com o avanço da solidificação.

γ : Tensão superficial.

D : Coeficiente de difusão do soluto no líquido.

ΔG_d^* : Energia livre de ativação para difusão no líquido.

ΔG_1 : Energia livre de Gibbs.

ΔG_v : Energia livre de volume.

ΔG^* : Máxima energia livre.

ΔH : Variação de entalpia.

ΔT : Superesfriamento.

E : Probabilidade de um átomo saltar numa direção.

f : Freqüência com que os átomos se ligam ao núcleo.

V : Freqüência de vibração da rede.

G : Gradiente de temperatura no líquido.

g : Fração do líquido original solidificado.

I: Taxa de nucleação de cristais.

K: Constante de Boltzmann.

K_0 : Coeficiente de distribuição de soluto no líquido.

m: Declividade da linha líquidus.

$n(1)$: Número de átomos por unidade de volume.

$n(i)$: Concentração de embriões.

$n(i^*)$: Número de núcleos por unidade de volume.

n_s^* : Número de átomos do líquido em contato com a superfície do núcleo crítico.

r^* : Raio crítico.

R: Velocidade de avanço da interface.

T: Temperatura absoluta.

T_E : Temperatura de equilíbrio do líquido.

T_F : Temperatura de fusão.

T_0 : Temperatura de fusão do solvente.

θ : Ângulo de equilíbrio do contato do cristal no substrato.

x: Distância a partir da interface sólido-líquido.

SUMARIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - PRINCIPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	4
2.1 - Nucleação de cristais.....	4
2.2 - Crescimento de cristais.....	10
2.2.1 - Distribuição de soluto durante a solidificação.....	11
2.2.1.1 - Solidificação sob condições de equilíbrio.....	13
2.2.1.2 - Composição do líquido constante e sem difusão no sólido.....	15
2.2.1.3 - Distribuição de soluto no líquido só por difusão....	17
2.2.1.4 - Líquido sujeito à convecção e sem difusão de soluto no líquido.....	20
2.2.2 - Transiente inicial.....	21
2.2.3 - Transiente final.....	24
2.2.4 - Comparação dos casos discutidos.....	25
2.2.5 - Influência da velocidade de avanço da interface na distribuição de soluto.....	26
2.3 - Superesfriamento constitucional.....	27
3 - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS - O ESTADO DA ARTE....	33
3.1 - Considerações gerais.....	33
3.2 - Crescimento de cristais a partir do estado líquido.....	35
3.2.1 - Controle da orientação.....	36
3.2.2 - Controle da forma.....	37

3.2.3 - Controle da composição.....	39
3.2.3.1 - Contaminação.....	39
3.2.3.2 - Evaporação.....	40
3.2.3.3 - Uniformidade de composição.....	40
3.2.4 - Controle da perfeição.....	41
3.3 - Técnicas de crescimento de cristais.....	43
3.3.1 - A técnica de Bridgman vertical.....	43
3.3.2 - A técnica de Bridgman horizontal.....	48
3.3.3 - A técnica Czochralski (puxamento de cristais).....	49
3.3.4 - A técnica da zona flutuante (floating zone).....	52
3.4 - Cadinhos - materiais e desenhos.....	54
3.5 - Equipamentos para crescer monocristais.....	59
3.5.1 - Fornos.....	60
3.5.2 - Dispositivo de desiocamento do cadinho.....	61
4 - METODOLOGIA E TÉCNICA EXPERIMENTAL.....	63
4.1 - Primeira etapa - contato inicial.....	63
4.1.1 - Forno de resistência.....	64
4.1.2 - Cadinho.....	65
4.1.3 - A experiência.....	66
4.2 - Segunda etapa - equipamento preliminar.....	68
4.2.1 - Cadinho.....	68
4.2.2 - Moto-redutor.....	69
4.2.3 - Montagem do equipamento.....	70
4.2.4 - A metodologia.....	71
4.2.5 - Resultados.....	73
4.2.6 - Conclusão preliminar.....	78

4.3 - Terceira etapa - equipamento definitivo.....	79
4.3.1 - Características do equipamento.....	79
4.3.1.1 - Cadinhos.....	79
4.3.1.2 - Purificador de argônio.....	82
4.3.1.3 - Matéria-prima.....	85
4.3.1.4 - Moto-redutor.....	88
4.3.1.5 - Forno.....	88
4.3.1.6 - Controlador de temperatura.....	91
4.3.1.7 - Parâmetros do equipamento.....	94
4.3.2 - Metodologia de funcionamento.....	96
4.3.2.1 - Degradação do fio de Ni-Cr.....	97
4.3.2.2 - O desgaste do cadinho.....	97
4.3.2.3 - O processo de carga do cadinho.....	98
4.3.2.4 - O número de passadas.....	100
5 - ANÁLISES E RESULTADOS.....	102
5.1 - Metalografia - macrografia.....	103
5.1.1 - Aspecto externo.....	103
5.1.2 - Macrografia longitudinal.....	104
5.1.3 - Macrografia transversal.....	106
5.2 - Metalografia - micrografia.....	109
5.3 - Microscopia eletrônica e microsonda eletrônica.....	113
5.4 - Raio X.....	121
6 - CONCLUSÕES.....	125
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
8 - BIBLIOGRAFIA.....	127

1 - INTRODUÇÃO

Devido ao grande desenvolvimento ocorrido na microeletrônica nas últimas décadas e que permitiu um rápido avanço da tecnologia da informática através de atividades como computação, telecomunicações, instrumentação e automação, o mundo está passando por uma nova revolução industrial, cuja característica principal é o domínio da informação.

É, também, constante a preocupação com o binômio *energia-meio ambiente* no desenvolvimento da humanidade. Sabe-se que sem energia não há vida e que vários energéticos utilizados no mundo, durante suas transformações, agredem de forma irreversível o ambiente natural. A energia solar é abundante e limpa. Sua utilização e transformação exige, porém, materiais com características específicas e equipamentos sofisticados. Citam-se, por exemplo, as células fotovoltaicas.

Atualmente as amostras monocristalinas têm amplas aplicações tecnológicas, como as citadas nos dois parágrafos anteriores. Os monocristais são cada vez mais usados em investigações metalúrgicas e o domínio dos problemas relacionados com sua obtenção é de importância estratégica.

Na maioria das vezes os materiais (monocristalinos, por exemplo) utilizados para efetuar experimentos, ou, até em aplicações na construção de dispositivos, requerem características especiais em forma, tamanho, pureza, composição e orientação cristalina. Neste sentido, é importante que quem utiliza monocristais tenha o domínio da tecnologia para realizar sua própria produção.

Os problemas relacionados com o crescimento de monocristais são freqüentemente difíceis e sua solução é muitas vezes demorada e onerosa devido ao alto grau de sofisticação necessária. Embora os princípios gerais de crescimento de monocristais sejam relativamente simples, os mecanismos particulares para o crescimento cristalino são diversificados - para obter um monocristal necessita-se de arte e ciência - para alguns materiais as técnicas são relativamente simples e para outros requer-se grandes equipamentos para encontrar as condições ideais.

Para a preparação de monocristais em laboratório são usadas técnicas que podem ser divididas em três grupos gerais:

- a) Crescimento de cristais a partir do estado líquido;
- b) Crescimento de cristais por mecanismos de transporte;
- c) Crescimento de cristais no estado sólido.

No presente trabalho empregou-se a técnica de crescimento de monocristais a partir da fase líquida para a obtenção de monocristais de alumínio. O método utilizado foi o de BRIDGMAN (08) com deslocamento vertical do metal através de um gradiente térmico. Este método consiste, mais especificamente, em se fundir um metal em um cadinho vertical com fundo cônico e provocar sua nucleação e crescimento a partir de um ponto, por meio da passagem lenta do cadinho da zona quente (superior) para a zona fria (inferior) de um forno.

É importante ressaltar que, em termos de Brasil, pesquisas nesta área de crescimento de monocristais não têm sido numerosas. Assim, este trabalho se caracteriza pelo pioneirismo na utilização do Método Bridgman Vertical para crescer monocristais.

É claro que este trabalho não tem como objetivo esgotar o assunto sobre crescimento de monocristais. Visa, principalmente, um contato com esta tecnologia através da construção de um equipamento, realização de experiências e produção de monocristais de alumínio. Equipar o Laboratório de Metais Puros da UFRGS com um dispositivo para crescer monocristais é o objetivo principal deste trabalho. Futuramente ele deverá servir para formação de Recursos Humanos nesta área.

2 - PRINCIPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO

O termo *solidificação* é entendido como sendo a formação de uma fase cristalina a partir de sua forma líquida (fundida). A transformação de fase é governada pela extração de calor do líquido e é convenientemente dividida em duas etapas:

- a) o início da nucleação de cristais;
- b) o crescimento destes núcleos iniciais pelo acréscimo de átomos do líquido.

2.1 - Nucleação de cristais

A nucleação é a formação de uma nova fase em um determinado ponto de um material homogêneo. O fenômeno que provoca a aparição de um núcleo em uma substância homogênea é a ocorrência de flutuações, isto é, alterações locais transitórias do estado normal e que podem ocorrer em qualquer parte do material sob a forma de variações de energia local, densidade, concentração, etc.

O agente impulsor da nucleação é a diminuição da energia livre do sistema e esta é tanto mais notável quanto maior for o afastamento da configuração de equilíbrio.

A nucleação pode ocorrer de forma homogênea dentro do seio do líquido ou de forma heterogênea na superfície do líquido ou junto a um sólido estranho nele misturado.

A nucleação homogênea é aquela que ocorre de forma espontânea no interior de um meio macroscopicamente homogêneo e é consequência exclusiva das flutuações citadas anteriormente.

A nucleação heterogênea é aquela na qual intervém um elemento estranho (como inclusões, impurezas, bordas de grão, camadas de óxidos ou paredes do cadinho ou do molde) que desempenha a função de catalizador do processo.

Para a discussão teórica que será apresentada a seguir, considerar-se-á apenas a nucleação heterogênea, por ser a que usualmente ocorre na prática. Será verificado, também, mais adiante, que a nucleação homogênea é um extremo da nucleação heterogênea.

Considere-se uma cápsula na forma de embrião, formada sobre um substrato perfeito, conforme mostrado na figura [01], numa temperatura T abaixo da temperatura de fusão T_F e supondo-se que

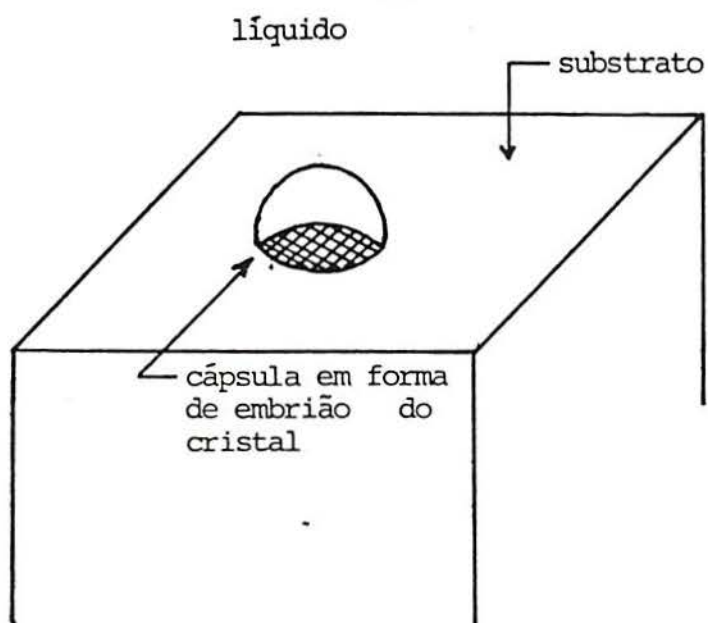


Figura 01: Esquema de uma cápsula, com formato de embrião, formado a partir da fase líquida, sobre um substrato perfeito.

existe um equilíbrio na distribuição dos embriões e que todos estes sejam formados por um átomo, pode-se escrever a relação entre a concentração $n(i)$ de embriões de tamanho i e sua energia livre de Gibbs de formação ΔG_i como sendo:

$$n(i) = n(1) \cdot e^{-\Delta G_i / K \cdot T} \quad (1)$$

onde $n(1)$ é o número de átomos simples da fase supersaturada em contato com uma área unitária do substrato.

Não só a variação de energia livre de volume $\Delta G_v = \Delta H \cdot (1 - T/T_F)$ mas, também, a energia livre superficial (ou tensão superficial) contribuem para ΔG_i e que pode ser deduzida da figura [02].

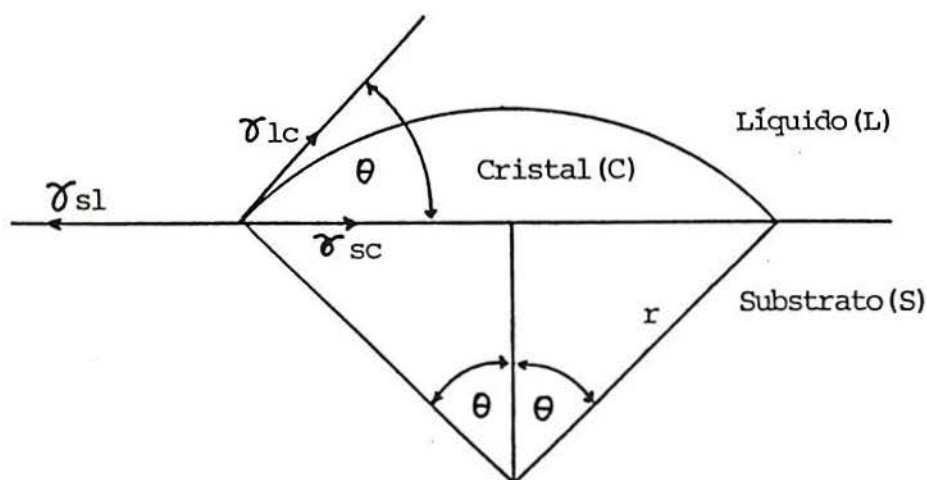


Figura 02: Balanço da tensão superficial numa interface embrião-substrato.

Nela, θ é o ângulo de equilíbrio do contato do cristal no substrato tal que:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SC} + \sigma_{LC} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

ou, usando a superfície e o volume da cápsula, tem-se:

$$\Delta G_i = \sigma_{LC} [2\pi r^2 (1 - \cos \theta) - \pi r^2 \cos \theta (1 - \cos^2 \theta)] + (\pi r^3 / 3) (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \Delta G_v \quad (3)$$

A equação (3) exibe a máxima ΔG^* quando $r = r^*$. Assim, embriões do sólido com $r < r^*$ são instáveis. Por outro lado, se $r > r^*$, o embrião pode crescer continuamente com um decréscimo de energia livre sendo, desta forma, estável. Para a formação do núcleo de raio crítico r^* requer-se uma flutuação estatística que proporciona o aumento na energia livre. Maximizando a equação (3) em relação a r e mantendo θ e T constantes, obtém-se:

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma_{LC}}{\Delta G_v} \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (3), tem-se:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \cdot \sigma_{LC}^3}{3 \Delta G_v^2} \cdot (2 + \cos \theta) \cdot \frac{(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (5)$$

e na equação (1), resulta:

$$n(i^*) = n(1) e^{-\Delta G^* / kT} \quad (6)$$

onde $n(1)$ é o número de átomos por unidade de volume e $n(i^*)$ é o número de núcleos por unidade de volume.

Na equação (5) tem-se as seguintes situações:

- a) Se $\theta = 0^\circ$, então há *molhamento completo* do substrato pelo cristal e $\Delta G^* = 0$. Esta possibilidade não existe, uma vez que a mínima altura do núcleo é de um parâmetro de rede.
- b) Se $\theta = 180^\circ$, então tem-se o caso do *não molhamento* e que corresponde ao caso da nucleação homogênea. Neste caso

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot \sigma_{LC}^3}{3 \Delta G_v^2} \quad (7)$$

- c) Para a situação intermediária, $0^\circ < \theta < 180^\circ$, a taxa de nucleação de novos cristais I, por unidade de área e por unidade de tempo, no substrato, é dado por:

$$I = f \cdot n(i^*) \quad (8)$$

onde f é a frequência com que um átomo do líquido se liga ao núcleo crítico para formar um cristal estável.

Assim,

$$f = n_{s^*} \cdot E \cdot V_L \cdot e^{-\Delta G_{cd}^*/kT} \quad (9)$$

onde:

- n_{s^*} é o número de átomos do líquido em contato com a superfície do núcleo crítico ($n_{s^*} \sim 100$);
- E é a probabilidade de um dado átomo saltar numa direção ($E \sim 1/6$);

V é a frequência de vibração da rede ($V_L \sim 10^{13}/s$) e ΔG_d^* é a energia livre de ativação para difusão no líquido ($\Delta G_d^* \sim KT$).

Combinando as equações (1), (2) e (9), obtém-se:

$$I = n_s^* \cdot E \cdot V_L \cdot n(1) \cdot e^{-\langle \Delta G_d^* + \Delta G^* \rangle / KT} \quad (10)$$

A análise da equação (10) mostra que a frequência de nucleação cresce muito rapidamente para certo superesfriamento ΔT . Mas, por outro lado, o fator em difusão decresce com ΔT , logo, em algum momento, o fator de difusão deverá limitar a velocidade com que aparecem os núcleos e é de se esperar que a frequência de nucleação diminua até, eventualmente, desaparecer para ΔT suficientemente grande. A diminuição da mobilidade térmica é, portanto, um fator limitante da frequência de nucleação.

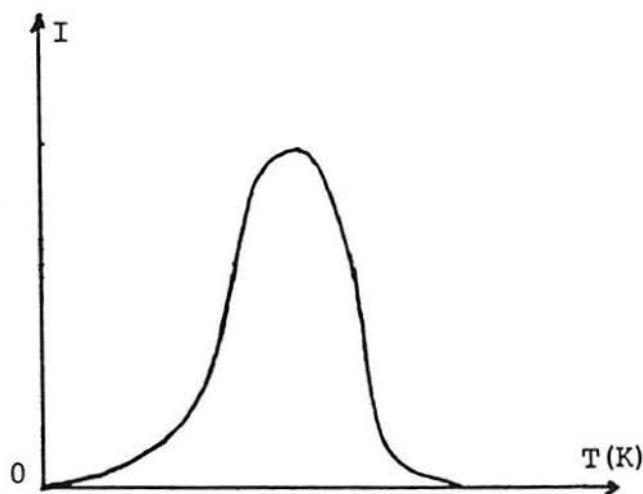


Figura 03: A variação qualitativa da taxa de nucleação de novos cristais I é função da temperatura do substrato.

Baseado na figura [03], pode-se notar que existe um superesfriamento crítico para se ter uma elevada taxa de nucleação numa superfície catalítica específica. Desta maneira há somente uma pequena probabilidade para que um determinado material fundido possa ser resfriado abaixo de uma temperatura T_c sem formar cristais.

2.2 - Crescimento de cristais

Normalmente a interface sólido/líquido (ISL) é a superfície mais fria em contato com o líquido e para metais puros isto assegura um crescimento monocristalino. No caso de líquidos impuros um superesfriamento constitucional pode ocorrer no líquido, próximo da interface sólido/líquido. Isto pode acarretar a necessidade de se ter um elevado gradiente térmico no líquido para ajudar a eliminar efeitos do superesfriamento constitucional, minimizando a possibilidade de originar cristais indesejáveis. Na prática, muitas técnicas de crescimento de cristais aproximam-se desta situação, conforme está representado no diagrama da figura [04].

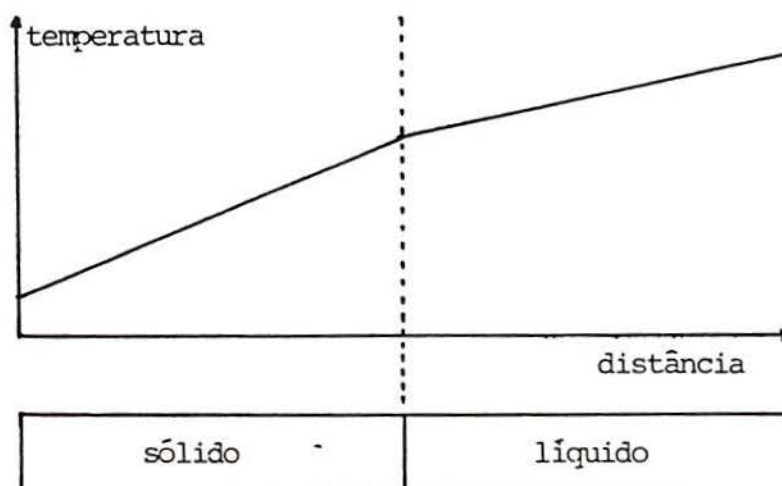


Figura 04: Distribuição geral da temperatura, adequada para o crescimento de cristais.

O superesfriamento constitucional pode conduzir a uma formação facetada, interface celular e, no limite, a um crescimento dendrítico. Minimizar o efeito do superesfriamento constitucional é um dos mais importantes fatores em vários processos de crescimento de cristais. Foi mencionado anteriormente que um elevado gradiente térmico auxilia, mas em contraste, um gradiente mínimo de temperatura é necessário para eliminar efeitos indesejáveis devido à convecção no líquido.

Além disso, com um líquido impuro, o sólido produzido por esfriamento conterá, em geral, uma distribuição não uniforme de impurezas. O tratamento completo concernente às diferentes formas de distribuição do soluto é extenso. A causa fundamental desta redistribuição, para casos específicos, será discutida a seguir.

2.2.1 - Distribuição do soluto durante a solidificação

Quando um cristal solidifica a partir da fase líquida de um metal impuro ou liga metálica, a concentração de soluto no sólido da interface sólido/líquido (ISL) é diferente da do líquido adjacente.

A partir daí pode-se definir o coeficiente de distribuição (K_0), no equilíbrio, de uma liga binária de composição média C_0 , cujo diagrama está mostrado nas figuras [05] e [06], 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 (5):

$$K_0(T_A) = \frac{C_S^A}{C_L^A} \quad (11)$$

onde:

K_0 é o coeficiente de distribuição no equilíbrio;

C_S^A é a concentração de soluto no sólido da interface;

C_L^A é a concentração no líquido da interface.

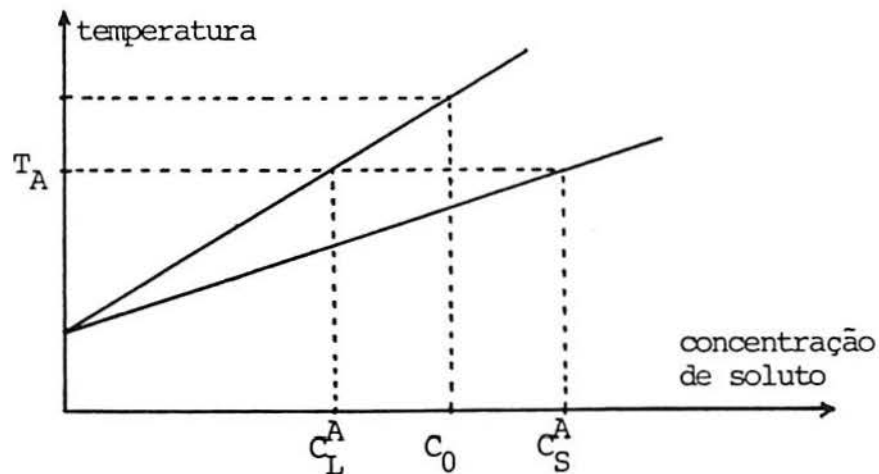


Figura 05: Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e com $K_0 > 1$.

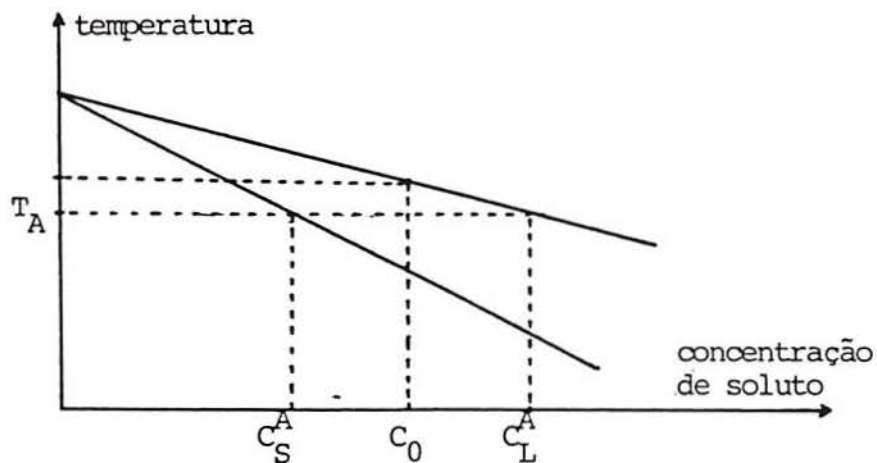


Figura 06: Diagrama de fase de uma liga binária de composição média C_0 e com $K_0 < 1$.

Como pode ser observado, vários são os fatores que têm influência decisiva na distribuição de soluto durante a solidificação. Desta forma este estudo será dividido para possibilitar uma melhor análise das variáveis envolvidas.

2.2.1.1 - Solidificação sob condições de equilíbrio

Nesta situação as composições no sólido e no líquido são uniformes e variam de acordo com o diagrama de equilíbrio. Para isto as seguintes suposições devem ser satisfeitas:

- a) a uniformidade de distribuição de soluto no sólido é mantida através da difusão do soluto no líquido;
- b) a uniformidade de distribuição de soluto no líquido é mantida através da difusão no líquido, ou por convecção natural ou por convecção forçada.

O primeiro sólido a ser formado a partir do líquido de composição C_0 terá composição C_S e provocará um aumento na concentração de soluto no líquido para C_L' , conforme figura [07].

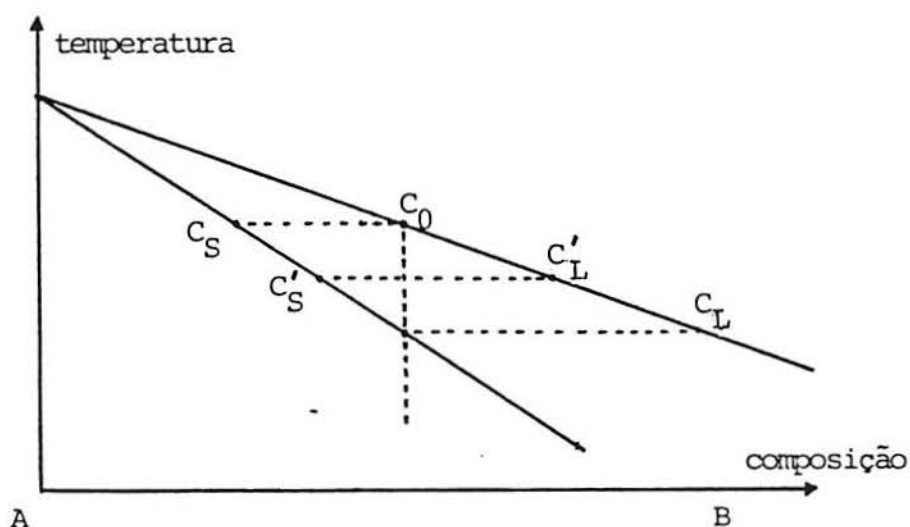


Figura 07: Solidificação sob condições de equilíbrio.

O líquido de composição C_L' dará origem a novos sólidos de composição C_S' formando um processo contínuo até que o último sólido de composição C_0' seja formado*.

* Ao longo desta análise teórica considerar-se-á $K_0 < 1$.
Para $K_0 > 1$ o raciocínio é análogo.

Durante a solidificação, as concentrações de soluto no sólido e no líquido serão sempre aumentadas uniformemente, conforme figura [08].

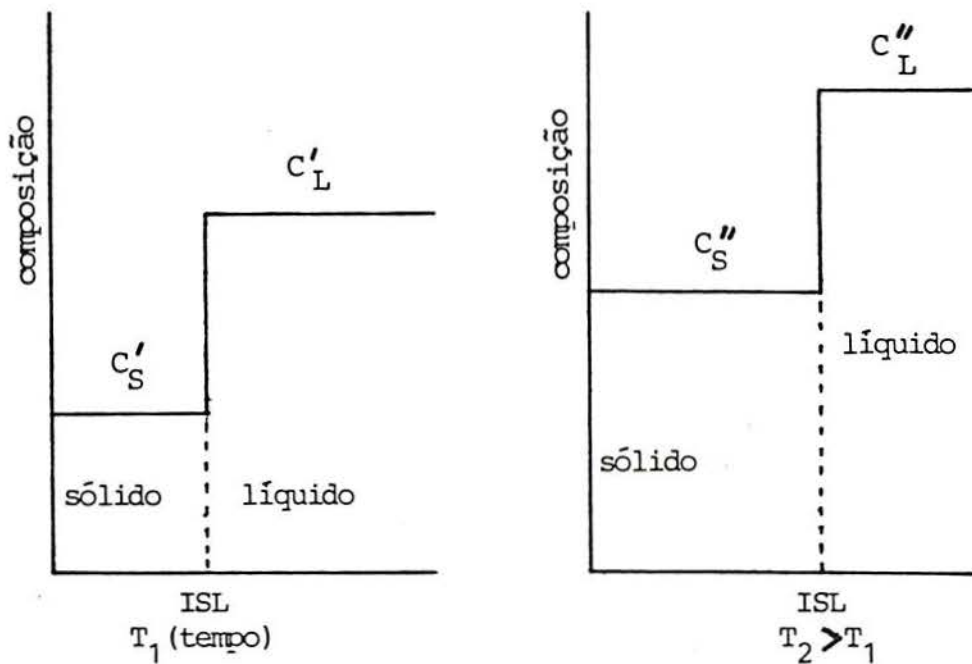


Figura 08: Variação uniforme de distribuição de soluto no sólido e no líquido, para solidificação sob condições de equilíbrio.

Na realidade, o tempo necessário para que a difusão no sólido uniformise a sua concentração é muito grande (01).

Pfann (02), em seus estudos e com base nas condições apresentadas mostra que a concentração de soluto no sólido (C_S') pode ser expressa em função do coeficiente de distribuição no equilíbrio K_0 , da fração g solidificada e da concentração inicial de soluto C_0 .

$$C_{S'} = \frac{K_0 \cdot C_0}{1 + g(K_0 - 1)} \quad (12)$$

2.2.1.2 - Composição do líquido constante e sem difusão no sólido

Quando a composição do líquido é mantida constante, porém sem difusão no sólido, então o primeiro sólido a ser formado em uma temperatura T terá uma composição C_S proveniente de um líquido de composição C_0 , conforme figura (09).

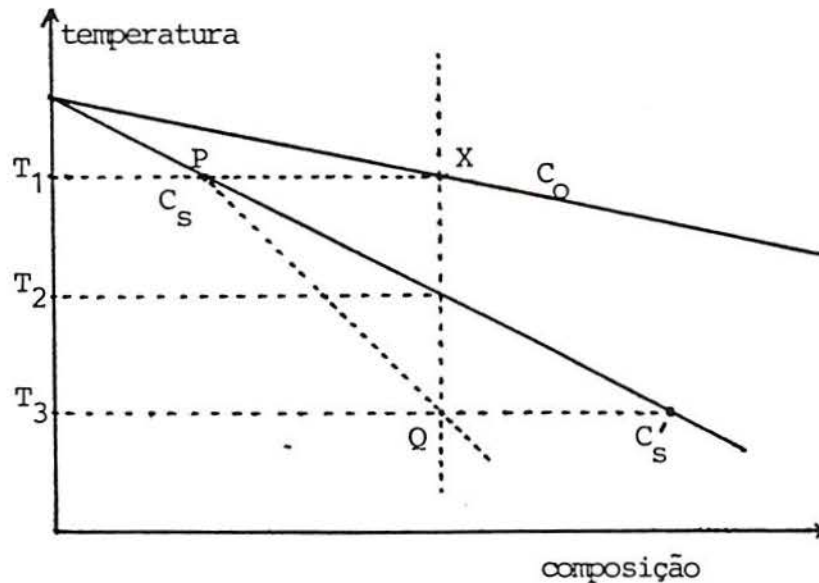


Figura 09: Solidificação de uma solução sem difusão no sólido.

A composição do líquido variará segundo a linha liquidus, enquanto que o primeiro sólido formado manterá sua composição C_S e os posteriores terão composições sempre maiores. A composição média do sólido pode ser obtida por um artifício geométrico segundo a linha PQ (lugar geométrico das médias aritméticas das composições ao longo da linha sólídus).

Como conseqüência, abaixo da temperatura T_2 ainda existirá líquido, uma vez que a solidificação só será completa quando a composição média do sólido for C_0 .

Para que isto ocorra, na figura [09] deve-se ter:

$$\overline{QC_S'} = \overline{XP} = C_0 - C_S = C_0 - K_0 C_0 = C_0(1 - K_0)$$

Como $\overline{QC_S'} = C_S' - C_0$ então

$$C_S' = C_0 + C_0(1 - K_0) = C_0(2 - K_0)$$

onde C_S' representa a composição do último líquido a solidificar (03).

Pfann (02), em seus trabalhos mostra que a concentração de soluto pode ser expressa como:

$$C_S' = K_0 \cdot C_0 (1 - g)^{K_0 - 1} \quad (13)$$

2.2.1.3 - Distribuição de soluto no líquido só por difusão

Neste caso não há distribuição de soluto no sólido mas, somente, distribuição do soluto no líquido, unicamente por difusão.

A distribuição de soluto no líquido e no sólido dependerá da velocidade de solidificação R , do coeficiente de difusão no líquido D e do coeficiente de distribuição de equilíbrio K_0 .

Para isto as seguintes suposições deverão ser satisfeitas:

- a) a interface sólido/líquido (ISL) é plana e se desloca paralelamente a si mesma;
- b) a velocidade de solidificação R é constante;
- c) K_0 é constante.

O início da solidificação ocorre a uma temperatura T_1 , tendo o sólido formado a composição $K_0.C_0$. A partir daí, a concentração de soluto na interface aumenta e, simultaneamente, difunde-se no líquido. A concentração na ISL aumenta quase exponencialmente, até atingir o valor C_0/K_0 . Neste instante o número de átomos de soluto rechaçados pelo sólido torna-se igual ao número de átomos difundidos para diante. Este é o estado estacionário, conforme mostrado na figura [10].

Deste estado estacionário resulta um sólido de composição C_0 e que se mantém até próximo do final da solidificação. Em certo momento a difusão no líquido é dificultada pela aproximação do extremo final do líquido. A partir daí começa a aumentar a concentração de soluto na interface até que se tenha completada a solidificação.

Seja C a representação da distribuição de soluto no líquido durante o regime estacionário. Esta distribuição de soluto é governada, basicamente, por dois fatores:

- a) o fluxo $J_1 = D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$ é consequência da distribuição de soluto ao longo da interface segundo uma razão governada pelo coeficiente de difusão D ;
- b) o fluxo $J_2 = -RC$ é consequência da distribuição de átomos de soluto provocada pelo avanço da interface.

Baseado nestas considerações e considerando-se o fluxo líquido de átomos de soluto dentro de um volume infinitesimal, pode-se mostrar que a distribuição de soluto no líquido é governada pela equação:

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + R \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

cuja solução é:

$$C = C_L \cdot \exp(-R/D) \cdot x + C_2 \quad (15)$$

Aplicando-se as condições de contorno características do regime estacionário, isto é,

$$C = C_0/K_0 \quad \text{em } x = 0 \quad \text{e}$$

$$C = C_0 \quad \text{em } x = \infty, \quad \text{tem-se:}$$

$$C = C_0 \{ 1 + (1 - K_0) / K_0 \cdot \exp [(-R/D) \cdot x] \} \quad (16)$$

onde x representa a distância a partir da ISL (1, 3, 4, 5)

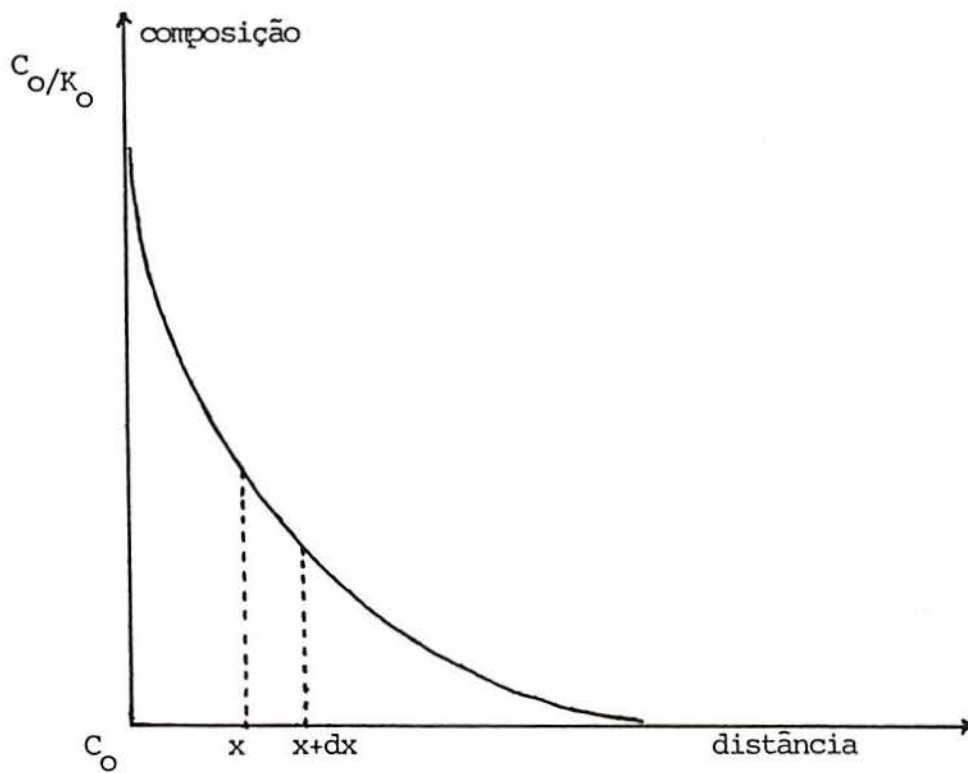


Figura 10: Distribuição de soluto diante da interface no regime estacionário.

No trabalho de Tiller, Jackson, Rutter e Chalmers (05) é mostrada a variação da concentração de soluto no líquido, até que seja alcançado o regime estacionário (transiente inicial), e também faz considerações sobre as concentrações de soluto no sólido e no líquido próximo do final da solidificação (transiente final).

2.2.1.4 - Líquido sujeito à convecção e sem difusão de soluto no sólido

A suposição de que a distribuição de soluto no líquido é feita unicamente por difusão é bastante improvável, no caso em que o gradiente térmico existente na massa líquida seja o suficiente para provocar convecção.

A influência da convecção no líquido se torna mais relevante na situação em que a interface de solidificação é vertical pois, então, além do gradiente térmico há o gradiente de densidade resultante da variação da composição causada pela rejeição de soluto. Neste caso, a solução para se obter um sistema completamente não convectivo é extremamente difícil.

Por outro lado, a convecção no líquido pode ser eliminada em se tratando de solidificação com interface horizontal. Neste caso duas situações podem ser influentes:

- a) Quando a rejeição do soluto provocar um acréscimo de densidade no líquido vizinho à interface;

- b) Quando o gradiente térmico seja tal que o líquido superior esteja numa temperatura mais elevada e, em consequência, menos denso.

Como neste trabalho a interface de solidificação é horizontal e a temperatura aumenta a partir da ISL até a parte superior do líquido, os efeitos convectivos não serão considerados.

2.2.2 - Transiente inicial

Baseado na equação (16) e na hipótese de a razão com que C_s' (distribuição de soluto no sólido) se aproxima de C_0 , com a distância ao longo da amostra, ser proporcional a $C_0 - C_s'$ em qualquer distância x , a partir da extremidade do início da solidificação do lingote, conforme figura [11], as seguintes condições adicionais deverão ser satisfeitas com relação a C_s' :

- a) A concentração de soluto C_s' , no início do cristal, é $K_0.C_0$;
- b) Ela deve crescer assintoticamente para C_0 com a distância ao longo do cristal;
- c) Ela deve crescer continuamente de $K_0.C_0$ para C_0 ;
- d) Na figura [11], a área entre C_s' e C_0 deve ser igual à área entre C_0 e C , para que haja conservação de soluto.

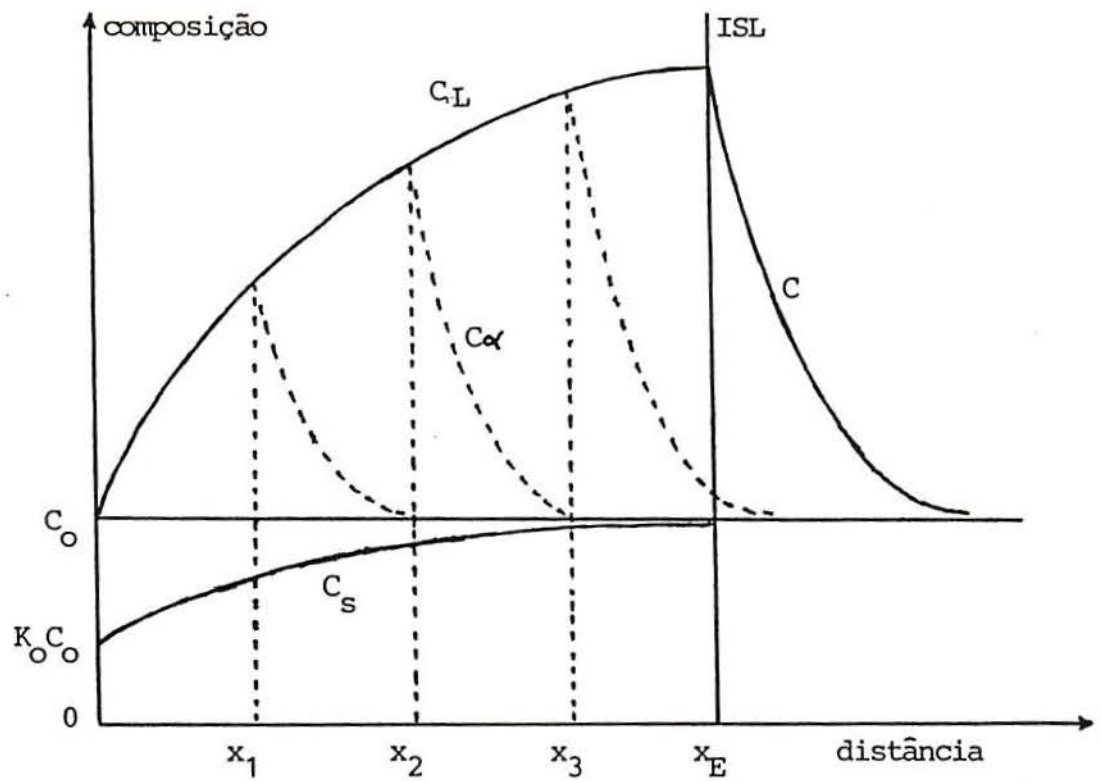


Figura 11: Distribuição de soluto no sólido e no líquido, desde o início da solidificação até o regime estacionário.

Partindo destas considerações e com o auxílio de tratamentos matemáticos chega-se à conclusão de que:

$$C_{\infty}' = C_0 \{ (1 - K_0) [1 - \exp(-K_0 \cdot R \cdot x / D)] + K_0 \} \quad (17)$$

onde x é a distância a partir da formação dos primeiros cristais de composição $K_0 \cdot C_0$.

A concentração de soluto no líquido da interface, $C_L = C_{\infty}' / K_0$, pode ser expressa como:

$$C_L = C_0 \{ (1 - K_0) / K_0 [1 - \exp(-K_0 \cdot R \cdot x / D)] + 1 \} \quad (18)$$

A distribuição de soluto no líquido $C(x', t)$, para um tempo t , a partir do início da solidificação e até que se atinja o estado estacionário, conforme figura [11], pode ser calculada desde que as seguintes condições sejam satisfeitas:

- a) $C(x', t) = C_{\infty}'$ deve decair exponencialmente desde $C_L(x_1)$ até C_0 ;
- b) $C_L(x_1) = C(x', t) \cdot x' = 0$ onde a variável relativa a $C(x', t)$ é medida a-partir da ISL;
- c) $C(x', t)_{x' \rightarrow \infty} = C_0$;
- d) A área entre C_{∞}' e C_0 anterior ao ponto x_1 deve ser igual à área entre C_1 e C_0 para que haja conservação de soluto.

Satisfazendo-se estas condições, e, quando a interface se move de $x' = 0$ para $x' = x_1$, num tempo t e com uma velocidade R , C pode ser expresso como:

$$C = C_0 \left(1 - \frac{k_0}{k_0 + 1} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_0 R^2 t}{D}\right) \exp\left(-\frac{R x'}{D}\right) \right] \right) \quad (19)$$

2.2.3 - Transiente final

Ao se aproximar do final da solidificação, a difusão do soluto no líquido sofre uma diminuição, em função do final do corpo de prova. Isto provocará um acúmulo crescente do mesmo no líquido da interface, bem como do sólido que se formará a partir deste líquido, conforme está esquematizado na figura [12].

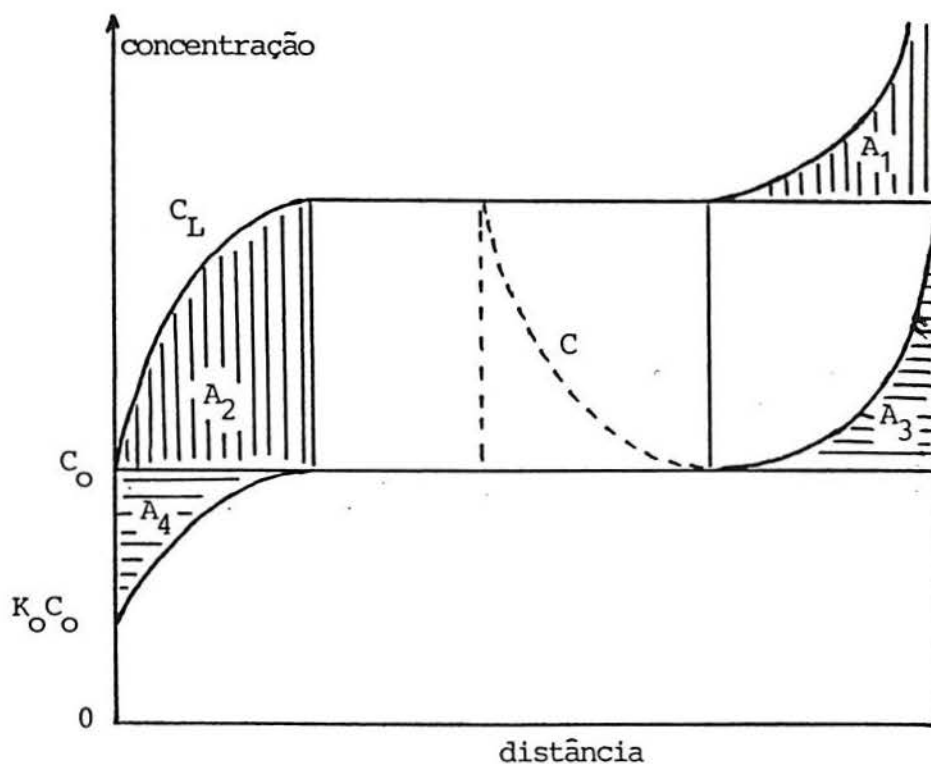


Figura 12: Representação esquemática da distribuição de soluto no líquido e no sólido.

Nesta representação as áreas hachuradas A_1 e A_2 devem ser iguais, assim como as áreas A_3 e A_4 , para que haja conservação de soluto (3, 5).

2.2.4 - Comparação dos casos discutidos

Os perfis da distribuição de soluto, após completada a solidificação unidirecional, segundo as quatro hipóteses descritas, estão mostrados na figura [13].

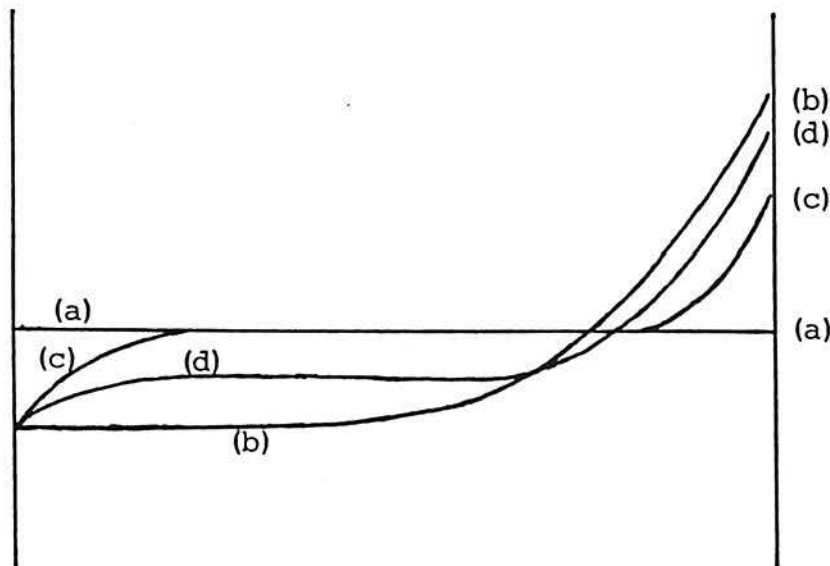


Figura 13: Diversos casos de distribuição de soluto na solidificação unidirecional: (a) Equilíbrio em todo momento; (b) Mistura completa no líquido e sem difusão no sólido; (c) Mistura no líquido só por difusão e (d) Mistura parcial no líquido por convecção e sem difusão no sólido.

2.2.5 - Influência da velocidade de avanço da interface na distribuição de soluto

Na prática, embora seja possível variar a velocidade de solidificação R , o mesmo não acontece com a distribuição de soluto em frente à interface. Um aumento na velocidade de solidificação de R_1 para R_2 provocará um aumento da quantidade de soluto na interface.

Como a difusão requer um determinado tempo para distribuir este excesso de soluto através do líquido, então, durante certo tempo haverá uma maior quantidade de soluto na interface do que a normalmente prevista.

Caso haja uma diminuição na velocidade de solidificação de R_1 para R_2 , então acontecerá o inverso, ou seja, por motivo semelhante ao anterior, haverá decréscimo na quantidade de soluto acumulado na interface, conforme mostrado na figura [14].

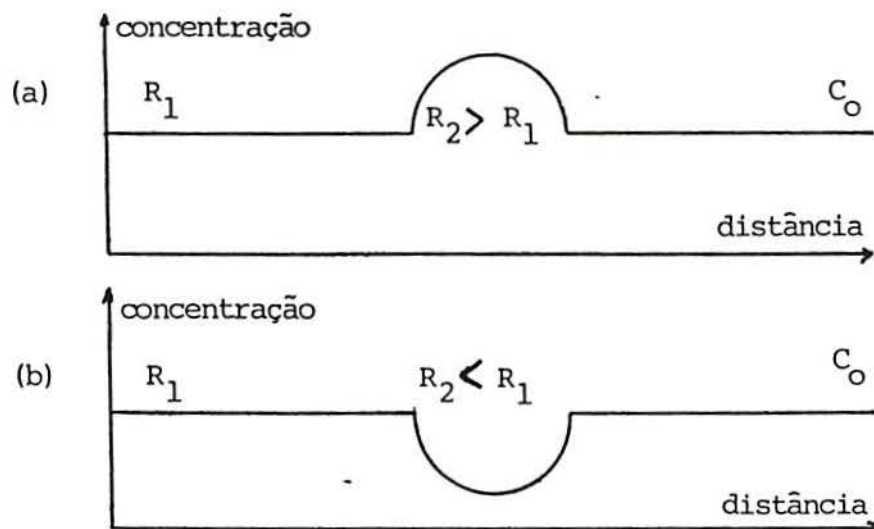


Figura 14: Esboço da variação da concentração de soluto (a) com o aumento da velocidade de avanço da ISL e (b) com a diminuição da velocidade de avanço da ISL.

A quantidade de soluto que aparece no sólido, como resultado da variação da velocidade de solidificação, pode ser obtida integrando-se a equação (16) para o intervalo de variação das duas velocidades, que, conforme (05) resulta em:

$$\Delta C_m = C_o \cdot \frac{1 - K_o}{K_o} \cdot D \cdot \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (20)$$

2.3 - Superesfriamento constitucional

A imposição da condição da interface ser plana durante a solidificação é, freqüentemente, difícil, na prática. Vários são os fatores responsáveis por tais discrepâncias. Porém, no caso da solidificação unidirecional, o superesfriamento constitucional parece ser o principal responsável.

Tem sido observado que o líquido em contato com a interface sólido-líquido, durante a solidificação unidirecional, em que a difusão é o único meio de transporte no líquido, tem uma composição que difere daquela da massa líquida.

Independente do fato de K_o ser maior ou menor que 1, a temperatura do líquido na interface, de acordo com o diagrama de equilíbrio, é menor que a do líquido ao longo da interface, conforme figura [15], para $K_o < 1$.

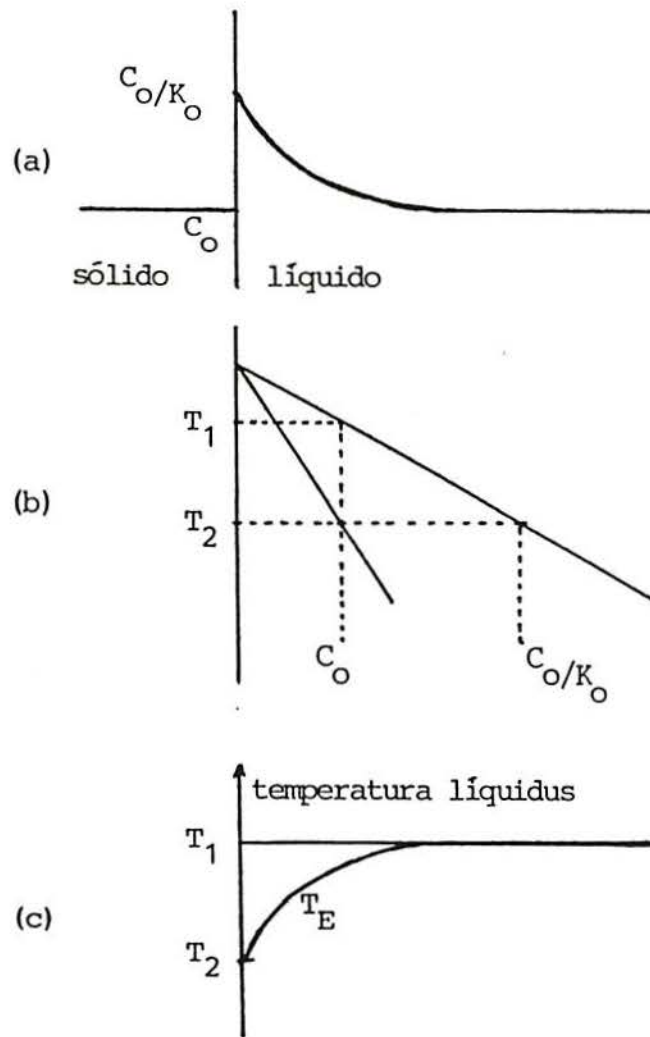


Figura 15: Variação da concentração e da temperatura no líquido, diante da interface.

A consequência disto é que a temperatura da interface em um líquido impuro ou em uma liga é menor que a temperatura de equilíbrio da massa líquida e que ocorrerá um superaquecimento sempre que a temperatura do líquido estiver acima daquela da interface, ou seja, se a solidificação é acompanhada de fluxo de calor do líquido para o sólido.

A ISL terá como temperatura T_1 , que corresponde à de equilíbrio do sólido de composição C_0 com o líquido de composição C_0/K_0 . Longe da ISL, onde a composição do líquido é C_0 , sua temperatura de equilíbrio é T_1 .

Supondo que a linha liquidus é uma reta de declividade m e que a temperatura de fusão do solvente puro é T_0 , pode-se calcular a temperatura na curva da figura [14] como sendo:

$$T_E = T_0 - m.C_L \quad (21)$$

e substituindo (16) em (21) obtém-se:

$$T_E = T_0 - m.C_0 \left[1 + \frac{1 - K_0 \cdot \exp\left(-\frac{R \cdot x}{D}\right)}{K_0} \right] \quad (22)$$

A distribuição das temperaturas no líquido, supondo um gradiente de temperatura linear G , será:

$$T = T_0 - m.C_0/K_0 + G \cdot x \quad (23)$$

onde $T_0 - m.C_0/k_0$ é a temperatura de equilíbrio da ISL.

Aplicando, na figura [15c], vários gradientes de temperatura, obtém-se as situações ilustradas na figura [16].

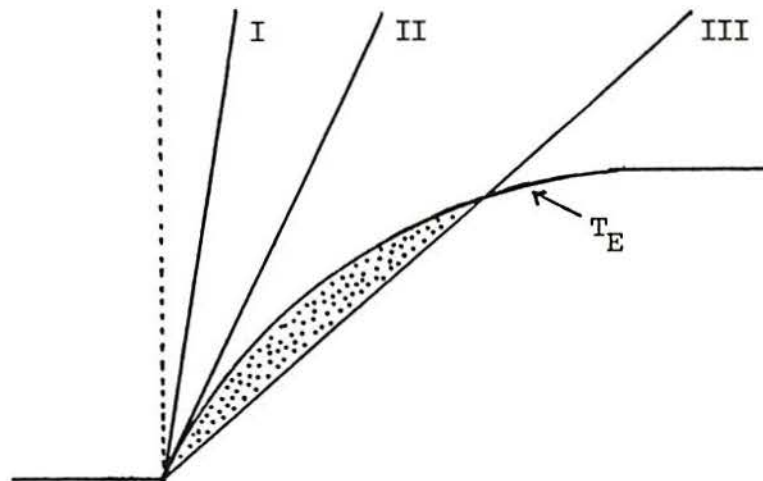


Figura 16: Diferentes gradientes térmicos no líquido diante da interface de solidificação.

Para o gradiente térmico indicado por I, a temperatura de todo líquido está acima da temperatura de equilíbrio e nada de extraordinário ocorrerá.

Por outro lado, considerando-se a situação III, existe uma porção do líquido (pontilhado da figura), cuja temperatura está abaixo da temperatura líquidus. Tem-se, em consequência, um superresfriamento.

A esta diminuição da temperatura, em virtude das diferentes composições de soluto na massa líquida, próximo à interface, é dado o nome de *superresfriamento constitucional* (1, 3).

A situação II representa o caso limite, isto é, ela marca a transição entre o superesfriamento constitucional e sua ausência.

Das equações (22) e (23) pode-se calcular a declividade na interface e que resulta na condição:

$$\frac{G}{R} = m \cdot \frac{C_0 \cdot 1 - K_0}{D \cdot K_0} \quad (24)$$

A presença de uma porção de líquido superesfriado em frente à ISL faz com que a interface penetre nela, já que termodinamicamente resulta uma zona favorável à solidificação. O superesfriamento constitucional representa um agente impulsor que faz a interface deformar-se para poder penetrar com a máxima eficiência na zona favorável.

Na equação (24) o parâmetro G/R apresenta aplicação prática se for analisado através da desigualdade (5):

$$\frac{G}{R} < m \cdot \frac{C_0 \cdot 1 - K_0}{D \cdot K_0} \quad (25)$$

Isto significa que quanto maior for a desigualdade, maior será a ação impulsora da instabilidade e aparecerão uma série de microestruturas de segregação, como pode ser visto na figura [17].

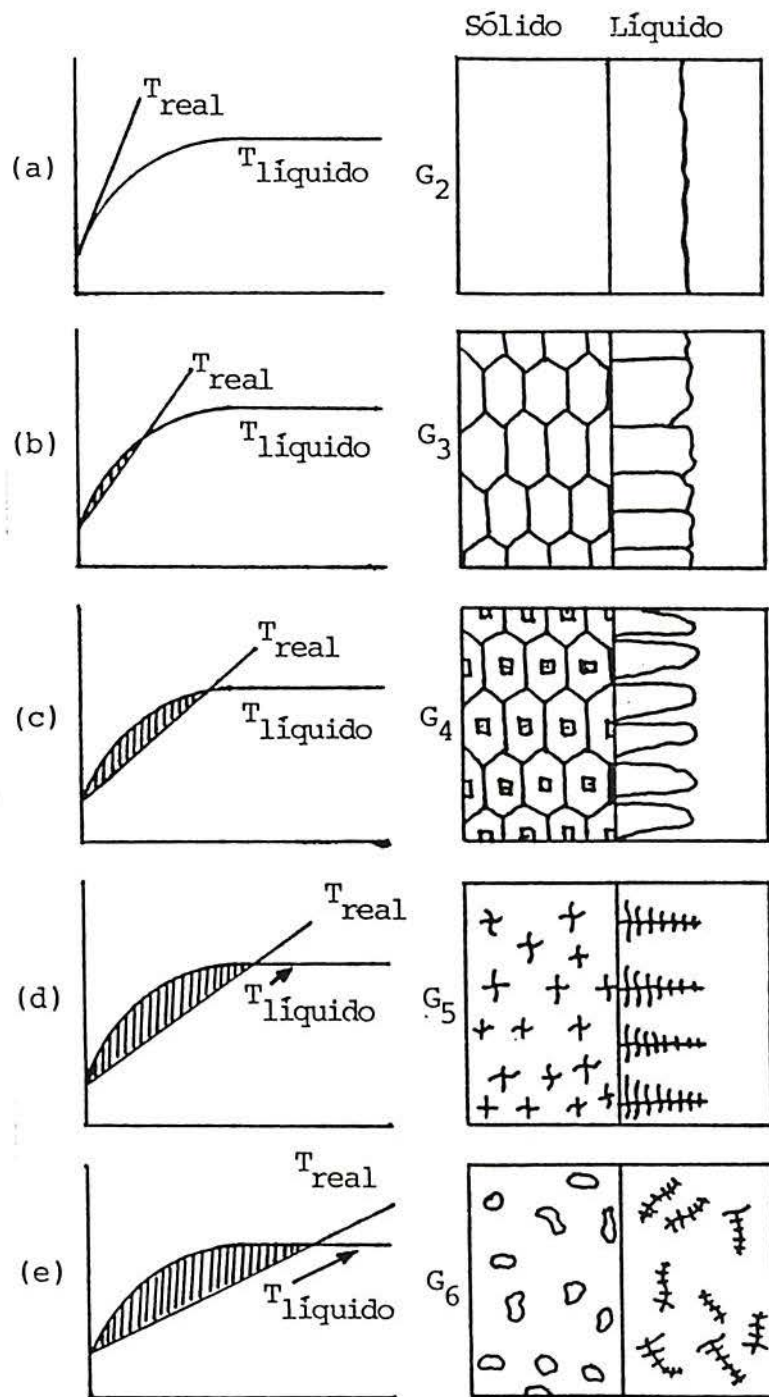


Figura 17: Diferentes-microestruturas de segregação na interface sólido-líquido, durante uma solidificação unidirecional, para vários gradientes térmicos. (a) Plana, (b) com células alongadas, (c) com células hexagonais, (d) celular-dendrítica e (e) dendrítica.

3.1 - Considerações gerais

Hoje em dia vários elementos metálicos são possíveis de serem preparados na forma monocristalina e a diversificação de produção de ligas metálicas monocristalinas também cresce continuamente.

Além do interesse no domínio dos problemas vinculados ao crescimento de cristais, atenção especial também é dada ao aumento do grau de perfeição, tanto no aspecto de cristalinidade como em pureza química.

Adicionalmente, outros fatores devem ser considerados na preparação de monocristais de ligas. Muitas vezes não é suficiente preparar corretamente a liga em termos de composição, mas o fundamental é assegurar que esta composição retenha uma determinada fase numa dada temperatura.

Além disso, mesmo quando os requisitos de cristalinidade, orientação e pureza forem satisfeitos, o produto não estará, necessariamente, em sua forma final. Frequentemente são necessárias operações de corte e conformação para adequar a amostra para realizar uma análise ou para efetuar alguma aplicação específica. Neste sentido, o atendimento a todos os requisitos idealizados inicialmente para o monocristal que se deseja ou se necessita são, frequentemente, de solução difícil, demorada e onerosa.

Mais complicada é a questão do crescimento de monocristais de materiais de elevada temperatura de fusão. Ai os requisitos estão diretamente associados à elevada temperatura, principalmente no que se refere aos cadinhos, que devem oferecer resistência ao ataque dos metais e não sofrer contaminação pelo meio ambiente.

As áreas de interesse de aplicação de cristais metálicos são muito abrangentes. Vão desde minúsculos cristais que satisfaçam requisitos laboratoriais de altíssima pureza como, por exemplo, whiskers de érbio produzidos por técnicas de condensação, até a preparação de peças maciças, com requisitos tecnológicos específicos, como é o caso da produção de palhetas de turbinas obtidas por processos de crescimento de cristais.

As várias técnicas de crescimento de cristais, embora no seu contexto específico sejam muito variadas, podem, para uma análise didática do assunto, ser classificadas em três grupos (9):

1) Crescimento de cristais a partir do estado líquido:

- com utilização de cadinho;
- sem utilização de cadinho.

2) Crescimento de cristais por mecanismos de transporte:

- por deposição de vapor;
- por decomposição eletrolítica;
- por eletrodeposição.

3) Crescimento de cristais no estado sólido:

- por recozimento;
- através do crescimento de grãos;
- a partir de transformações de fase.

O crescimento de cristais a partir do estado líquido pode ser desenvolvido segundo metodologias diversas que, no entanto, podem ser agrupadas segundo quatro técnicas principais (7, 9, 11):

- 1) A técnica de Bridgman vertical;
- 2) A técnica de Bridgman horizontal;
- 3) A técnica de Czochralski (ou puxamento de cristais);
- 4) A técnica da zona flutuante (ou floating zone).

As particularidades de cada método serão detalhadas na seção 3.3.

3.2 - Crescimento de cristais a partir do estado líquido

Todos os métodos usados para crescimento de cristais a partir da fase líquida são baseados no simples princípio de que a extração do calor latente precisa ser tal que o superesfriamento do líquido não seja demasiado a permitir a nucleação de novos cristais. Esta condição requer, em geral, que a extração de calor ocorra através do cristal existente. Na prática isto requer um dispositivo que remove calor do cristal e uma fonte que fornece calor ao líquido.

Qualquer sistema que mantém um gradiente de temperatura no líquido, que seja suficiente para evitar novas nucleações e que remova o calor através do sólido formado, permitirá o crescimento de um monocristal.

Os problemas que surgem são devidos a particularidades vinculadas ao controle de uma ou mais das seguintes características dos cristais que devem ser crescidos: orientação, forma, composição e perfeição.

Apresenta-se, a seguir, um resumo de cada um destes aspectos.

3.2.1 - Controle da orientação

Na maioria das vezes é necessário, ou pelo menos conveniente, que os cristais sejam produzidos com uma orientação específica.

Este objetivo é alcançado através da utilização de uma semente de cristal, da qual uma face deve estar em contato com o sorvedouro de calor, enquanto a outra face, em contato com o líquido, é parcialmente fundida.

Com o deslocamento da interface sólido-líquido através do líquido crescerá, sobre a semente, um cristal com a mesma orientação desta.

O principal problema inerente a este método é a produção da semente do cristal original com a orientação requerida. Este objetivo pode ser alcançado solidificando-se uma massa de metal fazendo com que nucleie em vários pontos e impondo um gradiente térmico unidirecional, que faz com que os cristais originais cresçam sem ocorrência de superesfriamento constitucional.

Sob estas condições, um dos cristais, com orientação mais favorável em relação ao gradiente térmico, pode alcançar a dominância e suprimir seus vizinhos. Assim obter-se-á, no final, uma amostra que, em sua maior parte, será monocristalina.

Para aumentar a chance de que apenas um cristal se forme, é possível fazer uma redução da secção transversal logo após a região onde a solidificação inicia, para provocar uma seleção forçada e aumentar a probabilidade de sobrevivência de um único cristal.

A probabilidade de que o cristal formado por este processo tenha exatamente a orientação desejada é pequena. No entanto, através de processos de corte convenientes pode-se selecionar um cristal com orientação próxima da necessária e, numa segunda operação, através do alojamento da semente com ajuste mais preciso, efetuar o crescimento do cristal definitivo.

No método de *puxamento de cristais*, no qual a semente é mergulhada no metal fundido e lentamente puxada para fora de tal forma que sobre ela ocorra a solidificação, a obtenção da semente pode ser pela mesma técnica descrita anteriormente.

3.2.2 - Controle da forma

Há quatro métodos principais que são usados para o crescimento de monocristais a partir da fase líquida. Dois deles fazem uso de um molde que contém o metal.

No Método Bridgman Vertical, conforme ilustrado na figura [19], um cadinho carregado com o metal tem seu eixo longitudinal posicionado verticalmente e é abaixado lentamente através de um forno, de tal forma que a solidificação se inicia no fundo do molde. O cristal resultante tem exatamente a forma da cavidade interna do molde.

Um método alternativo é posicionar o molde horizontalmente. Para se obter um cristal com um formato definitivo deve-se garantir um preenchimento do molde através da fixação de uma cobertura.

No Método Czochralski, ilustrado na figura [20], conhecido também como *puxamento de cristais*, o líquido está contido num cadinho e é vagarosamente retirado puxando-se, para cima, uma semente nele mergulhado, de tal forma que a velocidade ascendente, que é igual à taxa de crescimento do cristal seja determinado pela taxa de extração de calor através da semente. Várias alternativas de movimentação podem ser introduzidas e a forma mais simétrica que se obtém é a cilíndrica.

O quarto método, ilustrado na figura [21], que também não usa um molde, é o método da zona flutuante. Neste método, um bastão de metal é posicionado verticalmente e é liquefeita uma pequena porção intermediária, que é sustentada pelo sólido acima e abaixo dele e pela sua própria tensão superficial. O deslocamento desta porção fundida através do bastão resultará num monocristal. Assim como no método Czochralski, um controle preciso da forma não é possível neste método.

3.2.3 - Controle da composição

Os problemas de composição no crescimento de monocristais estão vinculados, basicamente, ou à contaminação ou à perda de um dos componentes, resultando um cristal de composição não uniforme.

3.2.3.1 - Contaminação

A contaminação pode ocorrer por duas fontes: pelo cadinho ou pela atmosfera.

O molde deve apresentar características que dependem das reatividades das substâncias envolvidas e da temperatura do processo.

Os problemas de contaminação pelo cadinho são, em geral, mais severos em temperaturas mais elevadas. Assim, os metais mais reativos como o titânio, o zircônio e o ferro e os metais de elevadas temperaturas de fusão como o nióbio e o tungstênio são quase impossíveis de serem obtidos na forma monocristalina com composição uniforme. A técnica de *floating zone*, ou alguma variação desta, é provavelmente o único método que dê resultados satisfatórios.

A contaminação pela atmosfera é, em geral, mais facilmente controlada, pelo menos em princípio, pelo uso do vácuo, de um gás inerte ou redutor ou de um líquido encapsulante.

3.2.3.2 - Evaporação

A variação na composição causada pela evaporação pode ser evitada através de um isolamento total da amostra. Isto se consegue nos casos onde o metal líquido está contido dentro de um cadinho e a superfície livre pode ser isolada da atmosfera através da colocação de uma camada inerte de vidro que impedirá a volatilização do material ou de um dos componentes (LEC).

Quando a técnica de isolação não é possível por causa da falta de um material de molde apropriado, pode-se usar uma atmosfera de gás inerte que reduzirá a taxa de evaporação, comparada com a taxa no vácuo. Esta redução na taxa de evaporação se deve à diminuição da taxa na qual o vapor se separa da superfície por difusão. Embora não mude a pressão de vapor de equilíbrio do componente que evapora, é importante que o gás seja mantido numa pressão próxima da pressão de vapor de equilíbrio na qual nenhuma evaporação irá ocorrer.

3.2.3.3 - Uniformidade de composição

A uniformidade na composição pode ser de curto ou de longo alcance.

Na uniformidade da composição de curto alcance requer-se que haja a formação da estrutura celular e que não ocorram segregações longitudinais. As condições de formação da estrutura celular foram apresentadas na secção 2.3 e pela equação (25). Verifica-se que sempre é possível crescer um cristal sem células o que, em geral, exige um crescimento extremamente lento (G/R elevado).

A eliminação completa da estrutura celular nem sempre é necessária, desde que um recozimento prolongado possa ser realizado para permitir a difusão até reduzir a diferença de composição transversal a valores inferiores aos que identificam a estrutura celular.

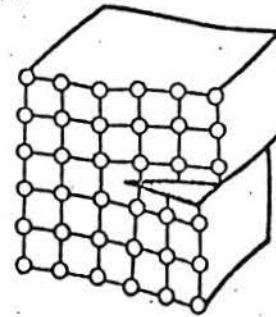
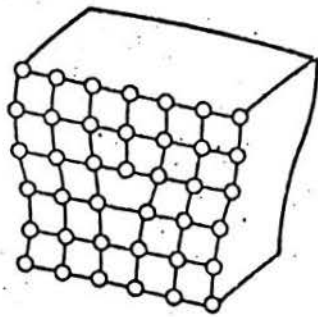
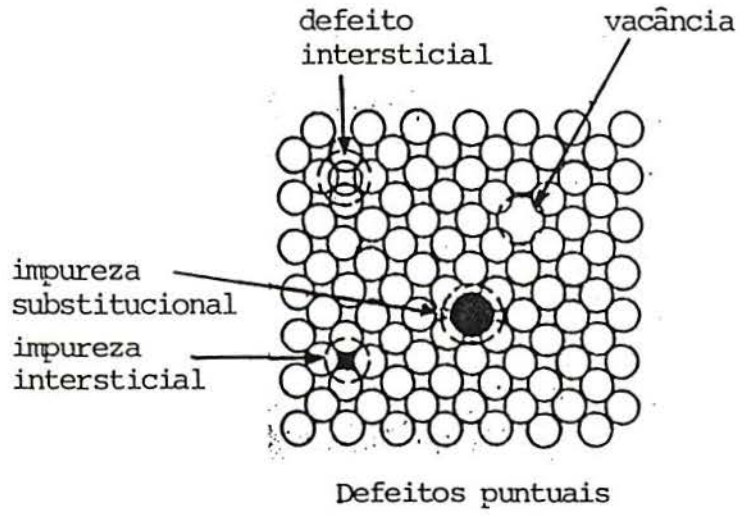
A uniformidade de composição de longo alcance pode ser obtida evitando-se a segregação. Neste caso deve-se garantir uma distribuição uniforme de soluto no solvente enquanto a solidificação avança através da amostra.

3.2.4 - Controle da perfeição

Um cristal crescido a partir da fase líquida pode conter diversos tipos de imperfeições (7) como defeitos pontiformes (vacâncias, defeitos intersticiais, impurezas substitucionais e impurezas intersticiais), defeitos lineares (deslocações espiraladas) e defeitos superficiais (bordas de grão), conforme mostrado na figura [18].

A quantidade de vacâncias num cristal ou outra amostra solidificada não são apreciavelmente diferentes. Em condições favoráveis, as vacâncias podem migrar e se agruparem em *clusters*, que podem ter um efeito significativo sobre várias propriedades, como por exemplo, a plasticidade do cristal.

O sucesso no crescimento de cristais com um baixo número de deslocações depende de vários cuidados. As deslocações podem ser introduzidas a partir da semente, devido ao choque térmico ao vincular a semente à porção fundida do metal, tensões devido ao cadinho, assimetria das superfícies isotérmicas e tensões locais devido à presença de partículas estranhas (impurezas).



Defeitos lineares

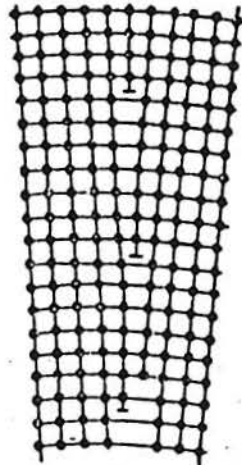


Figura 18: Alguns defeitos em cristais.

3.3 - Técnicas de crescimento de cristais

O crescimento de cristais a partir do estado líquido consiste, basicamente, em aquecer o material a uma temperatura acima de sua temperatura de fusão e fazer com que a frente de solidificação atravesse todo líquido, resultando um monocristal.

3.3.1 - A técnica de Bridgman vertical

A base da técnica de Bridgman vertical é liquefazer um metal num molde, provocar a nucleação do primeiro sólido a um único ponto e aplicar um gradiente térmico de tal forma que a interface sólido/líquido (ISL) atravesse todo o líquido. Desta maneira os átomos de metal organizar-se-ão, a partir do núcleo, em uma rede cristalina, resultando, após a frente de solidificação ter atravessado todo líquido, um único grão, isto é, um monocristal.

Na prática, o arranjo vertical pode ser estruturado de três maneiras:

- 1 - O líquido é colocado dentro de um cadinho e este é vagarosamente abaixado, passando da zona quente para a zona fria de um forno;
- 2 - O líquido é mantido dentro de um cadinho fixo e o forno é movimentado;
- 3 - O líquido dentro do cadinho e o forno são mantidos fixos e o forno é desligado progressivamente a partir de uma das extremidades. Esta técnica foi utilizada no Skylab (35), em testes para crescimento de monocristais sob gravidade aparente nula (queda livre).

Um esquema do equipamento, relativo à técnica de Bridgman vertical, está na figura [19].

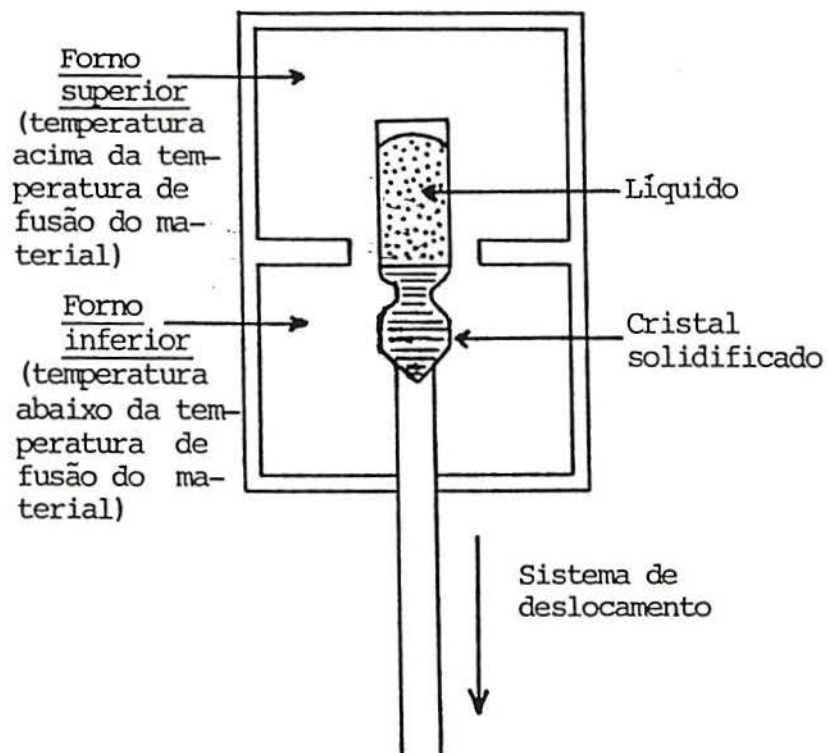


Figura 19: Esquema de um equipamento Bridgman vertical.

A técnica de Bridgman apresenta limitações no que se refere ao crescimento de monocristais refratários, por causa da carência de materiais adequados para a confecção dos cadinhos.

O sucesso da aplicação da técnica de Bridgman está intimamente ligado à eficácia dos cadinhos utilizados para conter o metal líquido. Os requisitos gerais do material do cadinho e a diversidade de desenhos será discutida na secção 3.4.

A técnica de Bridgman vertical apresenta diversas vantagens no crescimento de monocristais:

a) Permite produzir uma vasta variedade de cristais quanto ao formato e às dimensões.

A forma normal dos cristais produzidos por esta técnica é a cilíndrica e tem-se produzido desde bastões finos e compridos até lingotes de vários centímetros de diâmetro. É possível, porém, produzir monocristais com formato variado, que atendam a requisitos científicos e a estruturas tecnológicas específicas. Podem-se obter hastes com secção quadrada, cristais esféricos, cristais pré-formados para testes de tensão e até palhetas de turbinas.

b) Permite obter cristais com orientação definida, desde que se empregue uma *semente*, que no início do processo é fundida parcialmente e conectada com o restante do material líquido.

Em muitos casos o tamanho do cristal é suficientemente grande e existe material suficiente para se cortar a peça e obter um cristal com a orientação desejada.

Se uma orientação particular é requerida no cristal completo, então é necessário colocar uma semente no líquido. A colocação da semente pode ser obtida ou pelo uso de um cadinho especial, que tenha uma extensão onde a semente possa ser alojada, ou pela simulação desta situação num cadinho tradicional, fixando-se a semente com pó refratário (pó de alumina, por exemplo), prensado em volta, para dar a sustentação necessária, conforme mostrado na figura 23e.

Para prevenir que a semente de cristal não funda completamente no início do processo, em certos casos, como nos metais com elevada temperatura de fusão, é necessário adaptar ao cadinho um sistema de refrigeração.

c) Presta-se muito bem para o controle da atmosfera durante o processo de crescimento. Pode-se injetar um gás inerte no equipamento ou pode-se crescer os cristais sob vácuo em cadinhos em forma de ampolas seladas.

Nesta situação, por fatores limitantes de engenharia de vácuo, prefere-se manter o cadinho (ou ampola) fixo e deslocar-se o forno.

Um aparelho Bridgman usando movimento hidráulico do forno, destinado a eliminar vibrações, é descrito por EYLON e ROSEN (6).

d) Restringe a contaminação e a perda de material volátil, por apresentar uma pequena superfície livre do líquido exposta à atmosfera, na parte superior.

Em certos casos estes problemas podem ser eliminados pela colocação de uma camada inerte de vidro líquido no topo da carga fundida.

e) Possibilita a construção do equipamento com geometria térmica favorável.

A forma tradicional dos cadinhos cilíndricos auxilia na utilização de elementos de aquecimento tubulares. Esta situação possibilita manter um gradiente de temperatura uniforme. Sabe-se que qualquer perturbação no gradiente térmico pode causar nucleação múltipla.

Para atingir temperaturas até 1100 °C pode-se usar um fio comum de resistência para forno. Para temperaturas até 1400 °C deve-se usar um fio resistivo de platina e um forno com elemento resistivo de carbeto de silício atinge até 1600 °C. Com elementos resistivos de metais refratários é possível atingir 1800 °C, com a ressalva de que estes devem ser protegidos, ou operando em vácuo, ou numa adequada atmosfera protetora. Como exemplo tem-se a Zircônia

dopada que pode ser usada como elemento resistivo para obter temperaturas em torno de 2000 °C, desde que em atmosfera oxidante.

f) Apresenta a situação de mínima convecção natural no líquido.

Esta condição se deve ao fato de a zona quente do forno ficar na parte superior e o crescimento se dar de baixo para cima.

Neste contexto, a técnica de Bridgman vertical é de grande interesse, uma vez que a geometria térmica é favorável, o líquido está usualmente livre de efeitos de convecção e um elevado gradiente térmico pode ser imposto, com a conseqüente redução dos efeitos de superesfriamento.

3.3.2 - A técnica de Bridgman horizontal

Uma alternativa da técnica de Bridgman é montar o cadinho e o dispositivo de aquecimento no plano horizontal.

Nesta montagem também é possível escolher se se quer movimentar o cadinho, ou o dispositivo de aquecimento, ou programar o fornecimento de calor para mover o gradiente térmico.

Diferente do método vertical, que é simétrico em relação ao eixo vertical, o método horizontal está sujeito a um arranjo assimétrico, tendo uma grande superfície livre, na parte superior do líquido, resultando um fluxo de calor que pode não ser uniforme e efeitos de convecção no líquido podem ser consideráveis.

Geralmente os cristais produzidos pelo método horizontal não têm uma boa qualidade estrutural. A grande superfície livre na parte superior do líquido aumenta a possibilidade de contaminação pela atmosfera e também aumenta a probabilidade de perder metal por evaporação.

O grande atrativo deste método é que o processo usa um dispositivo simples e apresenta uma relativa facilidade para se colocar constricções para forçar um crescimento seletivo, conforme mostrado na figura [22c], e pela possibilidade da colocação de sementes.

Esta técnica é empregada satisfatoriamente no crescimento de cristais de materiais de baixa temperatura de fusão, encontrando pouquíssimas aplicações onde temperaturas elevadas são necessárias.

3.3.3 - A técnica Czochralski (puxamento de cristais)

Esta técnica é similar à técnica de Bridgman no que se refere à questão da sustentação inicial do material no molde. Por outro lado, em vez de descer o líquido através de um gradiente térmico, que faz com que uma ISL o atravesse, neste processo o deslocamento é feito para cima. Por este motivo o processo é, também, conhecido por *puxamento de cristais*.

A técnica consiste em montar verticalmente uma semente e colocar sua extremidade inferior em contato com o metal fundido dentro do cadinho.

A técnica Czochralski está ilustrada na figura [20].

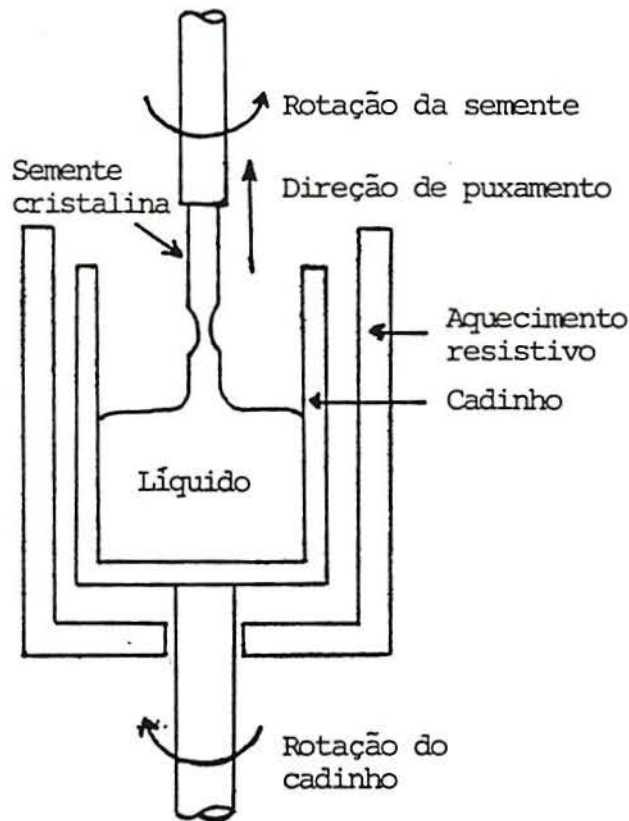


Figura 20: Esquema da técnica Czochralski.

Quando o contato entre a semente e o líquido tiver sido estabelecido apropriadamente, a semente é vagarosamente puxada para cima e, pela deposição de átomos do líquido sobre a semente, crescerá um monocristal.

Duas características importantes neste processo são:

- 1 - A ISL não está em contato com o cadinho;
- 2 - O cadinho não age sobre o líquido, só sendo usado para sustentá-lo.

Os cristais resultantes do puxamento Czochralski apresentam, em geral, um alto grau de perfeição cristalina e com índice baixíssimo de deslocamentos.

A forma dos cristais resultantes tem aproximadamente uma secção circular, sendo que o diâmetro depende basicamente da temperatura do fundido e da velocidade de puxamento.

Para uma dada temperatura do líquido, o diâmetro do cristal diminui se a velocidade de puxamento aumenta e para uma velocidade de puxamento constante, o diâmetro do cristal diminui se a temperatura aumenta.

A perfeição dos cristais produzidos por este método está ligada diretamente ao controle da taxa de crescimento e da temperatura do líquido.

Os sistemas mecânicos que sustentam a semente são desenvolvidos para dar uma taxa de puxamento constante. Há dispositivos que sobrepõem ao puxamento uma rotação, tanto do cadinho como da semente, para auxiliar na agitação do líquido.

Variações de temperatura podem resultar de efeitos de convecção térmica no forno e podem ser mais pronunciadas que aquelas resultantes de variações no controle da potência do forno.

As flutuações na temperatura podem causar variações na concentração de soluto ao longo do eixo de crescimento do cristal e, em geral, resultam num cristal com superfície enrugada.

A magnitude destas variações é tanto maior quanto maior for a temperatura do líquido, que determina um aumento no gradiente térmico acima do líquido.

Após o estabelecimento do contato entre a semente e o líquido e iniciado o puxamento, é usual reduzir-se o diâmetro do cristal em crescimento para limitar a propagação de deslocamentos desde a semente.

Se nenhuma semente estiver disponível, pode-se recorrer a uma haste policristalina. O crescimento competitivo dos cristais presentes no início resulta num único grão após um pequeno comprimento de material puxado. Além disso, a imposição de uma redução no diâmetro agilizará a eliminação daqueles cristais com orientação de crescimento mais desfavorável e a sobrevivência de apenas um.

3.3.4 - A técnica da zona flutuante (floating zone)

Esta é uma técnica de crescimento de cristais de materiais reativos, na qual o material a ser processado está completamente livre do contato de outros sólidos.

Inicialmente o material é estirado na forma de uma haste muito fina e esta é suspensa verticalmente pelas extremidades.

A seguir utiliza-se um aquecimento indutivo para se obter uma fina camada líquida na haste vertical, entre as extremidades fixadas. A zona fundida é suportada pela tensão superficial do próprio líquido.

Pela movimentação do bastão ou do sistema de aquecimento, a zona fundida pode ser deslocada através do bastão.

O esquema da técnica da zona flutuante está mostrado na figura [21].

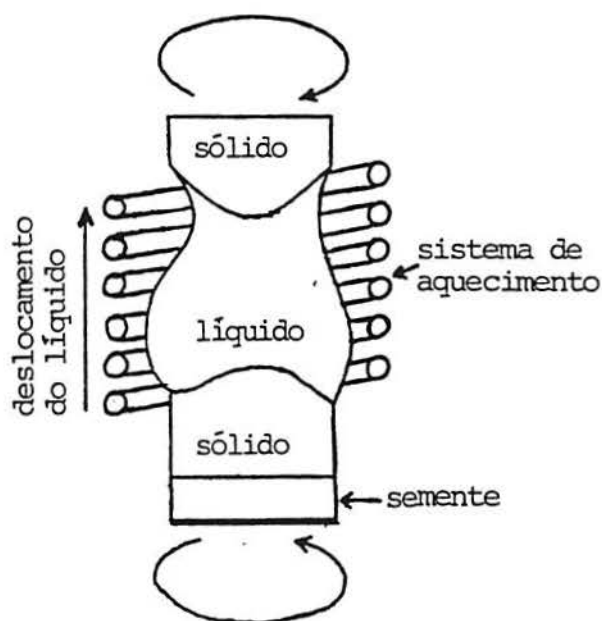


Figura 21: Esquema da técnica da zona flutuante.

Impurezas que têm coeficiente de segregação menor que um não são incorporadas à região de crescimento. Se houver movimentos convectivos, estes removerão as impurezas da interface de crescimento e ocorrerá uma auto-redistribuição no líquido. Assim, a parcela solidificada após a passagem da zona fundida será mais pura e as impurezas terão sido rechaçadas para o final do bastão. Repetidas passadas melhoram o processo de purificação.

A técnica da zona flutuante é um excelente método para purificar materiais.

Ao se adaptar uma semente monocristalina no início do bastão, onde ocorrerá a fusão inicial, de tal forma que somente parte da semente será fundida, a técnica da zona flutuante servirá para crescer monocristais.

3.4 - Cadinhos - Materiais e desenhos

As técnicas de crescimento de cristais a partir do estado líquido e que utilizam um molde para sustentar o material fundido têm a sua eficácia vinculada intimamente com as características e formatos dos cadinhos.

Os requisitos gerais do material para cadinho são (11):

- a) Deve ser inerte em relação ao metal líquido. Isto não inclui somente o material básico, mas também impurezas sólidas ou gasosas presentes no material do cadinho.
- b) Deve ser inerte à atmosfera presente no aparelho.
- c) Deve ter uma condutividade térmica inferior ao da carga. Desta forma reduzem-se os problemas de transferência de calor.
- d) Não deve ser *molhado* pelo material líquido.

A forma da interface líquido/sólido pode ter um efeito marcante na introdução ou supressão de cristais indesejáveis. Duas situações estão ilustradas na figura [22].

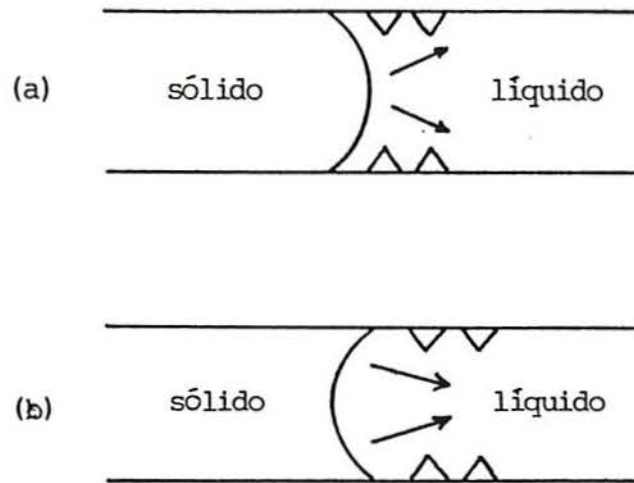


Figura 22: Efeito da forma da interface sólido/líquido no crescimento de cristais indesejáveis.

Observa-se que, se a interface é convexa em relação ao líquido, cristais estranhos tenderão a crescer para fora, conforme mostrado na figura [22a]. Por outro lado, se há uma grande perda radial de calor, que resulta numa interface côncava em relação ao líquido, cristais indesejáveis nucleados na superfície podem crescer para dentro do líquido, conforme mostrado na figura [22b].

A segunda situação descrita pode, na prática, ser contornada pelo uso de cadinhos com baixa condutividade térmica, ou pelo emprego de aquecimento indutivo, no qual o maior aquecimento se dá na superfície do cadinho.

Cada situação específica exige cadinhos com materiais adequados e formatos convenientes.

O método Czochralski necessita de cadinhos com formato aproximadamente esférico para reduzir problemas de convecção no líquido ou de agitação forçada, provenientes, em geral, de irregularidades internas.

Os cadinhos utilizados no método Bridgman têm o fundo, em geral, com a forma cônica, para garantir a nucleação única no início da solidificação. Por outro lado, um detalhe importante é que a cavidade tenha seu diâmetro reduzido gradativamente para facilitar a remoção do cristal após seu crescimento, evitando, assim, que o mesmo sofra deformação ou que o cadinho tenha que ser quebrado.

Os cadinhos utilizados no crescimento de cristais podem ser fabricados a partir da maioria dos materiais refratários, necessitando-se de técnicas e equipamentos específicos para cada situação.

Em trabalhos rotineiros e para fabricar cadinhos com equipamentos que se dispõem comumente, usa-se boro silicato(*), quando materiais a serem crescidos na forma monocristalina têm baixa temperatura de fusão e o grafite para materiais com temperatura de fusão mais elevada. O quartzo também pode ser utilizado.

Os cadinhos de boro silicato podem ser obtidos de um tubo de tamanho adequado, estirando-o até terminar em ponta.

(*) Pyrex, marca registrada.

Para evitar que o metal se *apegue* nas paredes do cadinho, pode-se recobrir o interior do tubo com uma película de pó de grafite ou, então, umedecer as paredes internas com azeite e carbonizá-lo por aquecimento.

Como o vidro não é poroso, podem-se formar bolhas na interface metal-cadinho, que produzirão um cristal irregular. Além disso, se se quer evacuar e selar o tubo, geralmente é necessário fundir o metal, vazá-lo no cadinho e agitá-lo, para que as bolhas se desloquem até a parte superior.

Pelo fato de os tubos de vidro serem, em geral, irregulares, fica difícil remover o cristal solidificado do cadinho. Neste caso, para não deformar o cristal, pode-se romper o vidro, esquentando-o e colocando-o em água fria.

O grafite é o material para cadinho mais indicado para muitos metais com os quais ele não reage.

Como ele é ligeiramente poroso, não se encontram dificuldades na eliminação das bolhas de gases durante a solidificação. É conveniente, antes de iniciar o processo, aquecer o cadinho para eliminar a umidade.

Raramente o metal se *apega* às paredes e, por conseguinte, pode-se preparar cadinhos com qualquer formato. Pelo fato de ter um coeficiente de dilatação pequeno, a extração do monocristal sólido, sem deformá-lo, fica facilitada.

Os cadinhos de grafite podem ser usados repetidamente. É conveniente, antes de cada uso, limpar as paredes internas para eliminar eventuais partículas cristalinas do metal nelas imbutidas e que podem provocar nucleações indesejadas.

Obtém-se resultados excelentes produzindo-se mecanicamente cilindros com dimensões idênticas às da peça desejada e, logicamente, das da cavidade do cadinho. Deve-se alojar a peça no cadinho, fundi-la e, após, solidificá-la convenientemente para crescer o monocristal.

Dependendo dos aspectos que devem ser atendidos, os desenhos dos cadinhos podem ser diversos, conforme mostrado na figura [23].

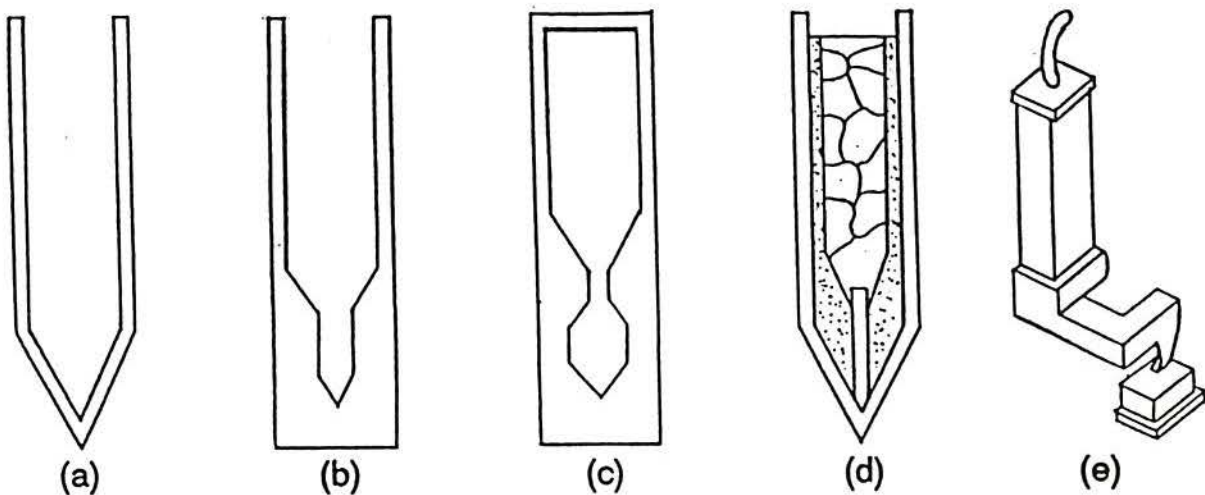


Figura 23: Alguns cadinhos utilizados no processo Bridgman:
(a) Cadinho cilíndrico vertical com extremidade cônica;
(b) Cadinho cilíndrico vertical com dupla conicidade;
(c) Cadinho horizontal com constrictão;
(d) Cadinho cilíndrico com semente na parte inferior.
(e) Cadinho com artifício para obtenção de peças monocristalinas, sem semente.

Para evitar a formação de vários cristais no início da solidificação, pode-se construir o cadinho com fundo cônico, conforme mostrado na figura [23a], com o objetivo de diminuir o volume no qual se forma o primeiro núcleo cristalino.

Pode-se usar cadinhos com dupla conicidade, conforme mostrado na figura [23b], como tentativa de, se houver nucleação múltipla, efetuar uma seleção, eliminando-se os cristais com orientação cristalina desfavorável em relação ao gradiente térmico.

Há, ainda, a possibilidade de usar cadinhos com mais constricções adicionais, para filtrar os cristais indesejáveis. A figura [23c] mostra um cadinho com esta característica, utilizada na técnica Bridgman horizontal.

A figura [23d] mostra a alternativa de se crescer um monocristal utilizando-se uma semente adaptada na parte inferior, conforme já havia sido referido na secção 3.3.1.

O cadinho da figura [23e] possibilita crescer peças monocristalinas de formato irregular e assimétrico, pela técnica de Bridgman vertical.

3.5 - Equipamentos para crescer monocristais

Os equipamentos básicos necessários para crescer monocristais são um forno, de duas zonas (uma quente e outra fria), para fornecer um gradiente térmico adequado e um dispositivo de deslocamento do cadinho, para garantir uma velocidade de solidificação conveniente.

Equipamentos e dispositivos, como sistema de vácuo ou de injeção de gases inertes, podem ser utilizados para resolver problemas específicos de determinadas situações.

3.5.1 - Fornos

Os fornos são, em geral, de forma tubular, enrolados por um elemento resistivo. Para temperaturas baixas pode-se utilizar como elemento resistivo um fio de Níquel-Cromo. Para fornos com temperaturas mais elevadas pode-se usar enrolamentos de molibdênio ou, então, aquecimento indutivo.

É importante um controle no gradiente térmico do forno, uma vez que este parâmetro, além da velocidade de deslocamento do cadinho, é que definem as condições de solidificação do metal, e conseqüentemente, dos resultados que se obtém.

As flutuações razoavelmente grandes na temperatura são equivalentes a deslocamentos do cadinho com velocidades aleatórias.

Uma alternativa é fixar o cadinho num suporte rígido, envolvê-lo com o tubo do forno e deslocar este para fundir e solidificar progressivamente a amostra.

Em sistemas de vácuo é conveniente usar um forno que utiliza espiras que possam ser desligadas progressivamente de baixo para cima, deslocando, assim, o gradiente térmico.

Para garantir um gradiente térmico menor, há a alternativa de justapor mais as espiras do elemento resistivo para obter temperaturas acima da de fusão do metal e, em outra região, deixar as espiras mais afastadas para que a temperatura fique abaixo da de fusão do metal.

Quando é necessário um elevado gradiente térmico, é necessário adicionar um sistema de refrigeração na parte fria do forno.

É importante vedar as extremidades do forno para evitar correntes de convecção, causadoras de oscilações na temperatura e, em consequência, no gradiente térmico.

3.5.2 - Dispositivo de deslocamento do cadinho

Um dispositivo simples para baixar o cadinho através do forno é obtido unindo-o, através de um fio, ao eixo de um motor de relógio sincronizado. Dependendo do tamanho dos cristais que se quer produzir, motores mais potentes serão necessários.

Em montagens permanentes, onde as velocidades devem ser variáveis, deve-se usar caixas de engrenagens que possibilitem uma redistribuição de tamanhos diferentes de polias.

Apresentam-se, a seguir, algumas velocidades de crescimento de cristais de alumínio, pela técnica de Bridgman, encontradas na literatura:

Lindroos e Miekkoja {18}.....	0,05 a 5 cm/h
Noggle {12}.....	7,6 cm/h
Aust e Chalmers {13}.....	3 a 150 cm/h
Yesin e Kralina {15}.....	0,6 a 22 cm/h
McGrath e Craig {14, 23}.....	3,6 a 120 cm/h
Wassermann {19}.....	0,5 cm/h
Hosford, Fleischer e Backofen {20}.....	0,34 cm/h
Benze, Bühler e Lücke {21}.....	6 cm/h
Fleischer e Chalmers {22}.....	1,2 a 75 cm/h

Descrevem-se, a seguir, os equipamentos construídos no LAMEP - DEMET - UFRGS, as características dos materiais utilizados na execução das experiências, a metodologia empregada e os resultados obtidos.

O presente trabalho foi desenvolvido em três etapas, sendo que cada uma apresenta características específicas, mas no geral, indicam uma evolução para se chegar a resultados cada vez mais significativos.

4.1 - Primeira etapa - Contato inicial

Nesta etapa teve-se como objetivo desenvolver um protótipo que permitisse um primeiro contato com a metodologia e técnica a ser desenvolvida. Alguns dos dispositivos utilizados faziam parte de outros equipamentos existentes no Laboratório e não se teve a preocupação de assegurar parâmetros muito precisos.

Para a realização desta experiência inicial construiu-se um forno resistivo e confeccionou-se um cadinho de quartzo. Detalhes destes dispositivos e dos resultados obtidos são descritos a seguir.

4.1.1 - Forno de resistência

Para a construção do forno resistivo utilizou-se um fio de níquel-cromo (37) de diâmetro 0,5 mm. Projetou-se o forno para ter uma potência de 520 W que, para as condições de operação, garante uma temperatura de até 1000 °C .

O fio foi, inicialmente, enrolado em espiral de diâmetro 3 mm e, após, a espiral foi esticada e enrolada em torno de um tubo de quartzo de 20 cm de comprimento e 3,5 cm de diâmetro. O isolamento térmico foi feito com *manta cerâmica* e, ainda, acoplou-se uma chapa metálica para permitir a fixação do forno. A figura [24] mostra o forno descrito.

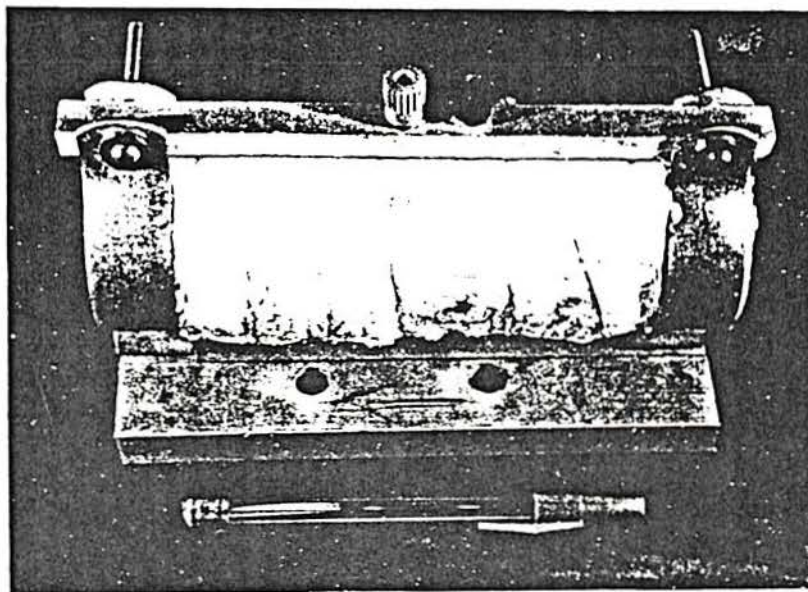


Figura 24: Forno resistivo de 520 W.

4.1.2 - Cadinho

Para a confecção do cadinho utilizou-se um tubo de quartzo que foi estirado de tal forma a terminar, numa das extremidades, em forma cônica e com dimensões conforme está indicado na figura [25].

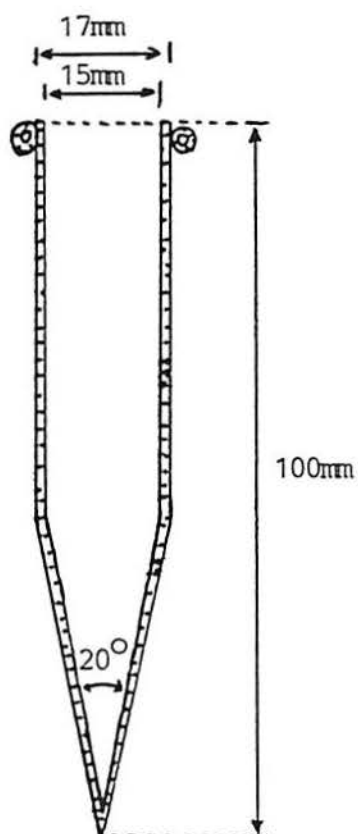


Figura 25: Aspecto do cadinho de quartzo.

4.1.3 - A experiência

Utilizou-se alumínio eletrolítico com cerca de 99,8% de pureza que foi fundido no próprio cadinho. Verificou-se que no fundo do cadinho, de forma cônica, permaneceu uma bolha de ar que não foi possível retirar.

A temperatura do forno foi mantida em 900 °C, aproximadamente. Não se fez nenhuma proteção para evitar correntes de convecção no mesmo e o deslocamento do cadinho foi feito com a velocidade de 10 cm/h, aproximadamente.

O resultado desta primeira experiência foi que o alumínio fundido reagiu com o quartzo ($4Al + 3SiO_2 \rightarrow Al_4Si_3 + 3O_2$) e, após a solidificação, havia sobre a amostra uma crosta de silicato, conforme está mostrado na figura [26].

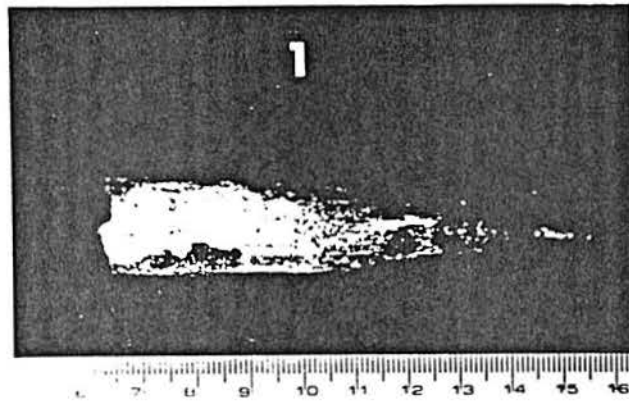


Figura 26: Resultado da primeira tentativa de crescimento de um monocristal de alumínio em cadinho de quartzo, pela técnica de Bridgman vertical.

As segregações e a concentração de silício no cristal produzido em cadinho de quartzo, obtidas com microscópio eletrônico, estão mostradas nas figuras [27] e [28], respectivamente. O corpo-de-prova foi polido mecanicamente e atacado com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5 %. A origem do silício deve ter sido do cadinho de quartzo que reagiu com o alumínio fundido.



Figura 27: Imagem de segregação obtida em microscópio eletrônico. Aumento: 500x.

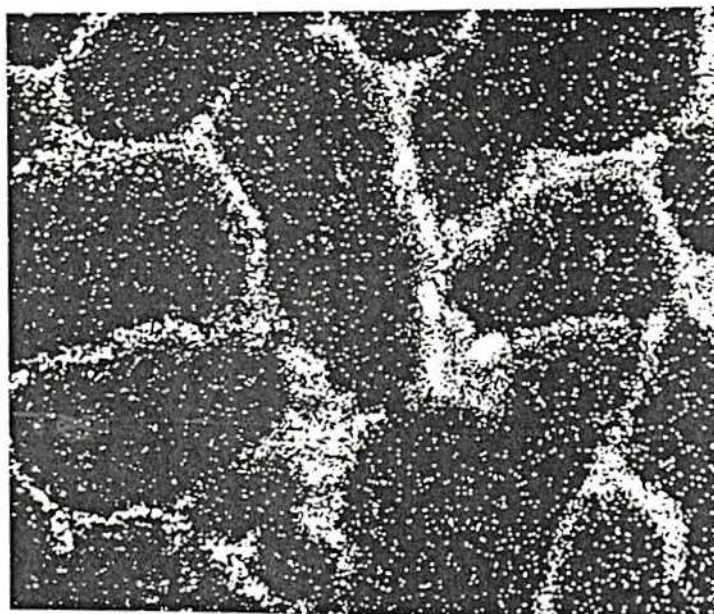


Figura 28: Concentração de Si obtida com microsonda eletrônica. Imagem da linha de raio X do Ferro $K\alpha$. Aumento: 500x.

4.2 - Segunda etapa - Equipamento preliminar

Nesta etapa utilizou-se o forno descrito na secção 4.1.1, cadinhos (ver secção 4.2.1), moto-reductor, um controlador de temperatura do tipo proporcional que funciona com termopar de cromel-alumel e alumínio com cerca de 99,8% de pureza como matéria-prima. Detalhes do cadinho e do moto-reductor são apresentados a seguir.

4.2.1 - Cadinho

Os cadinhos foram confeccionados a partir de grafite, com razoável porosidade, sendo o fundo com conicidade simples e as dimensões conforme está indicado na figura [29].

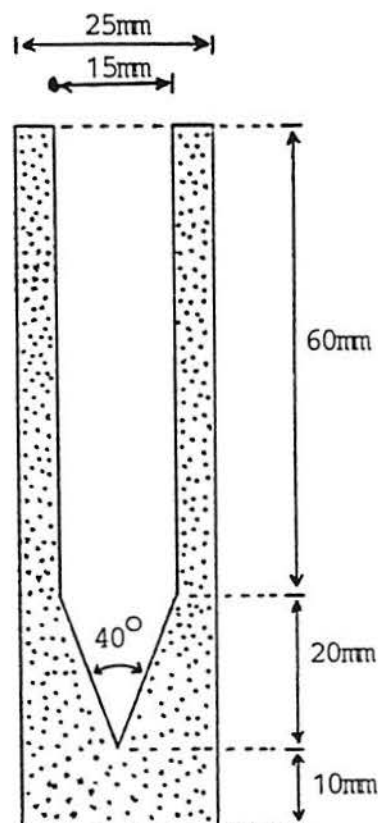


Figura 29: Cadinho de grafite utilizado para crescer monocristais no equipamento preliminar.

4.2.2 - Moto-reductor

Para se conseguir as velocidades de deslocamento do cadinho, adaptou-se a um motor elétrico de relógio, de 1/8 rpm, um sistema de quatro polias com diâmetros de 17,0 mm, 12,8 mm, 8,5 mm e 4,3 mm e que fornecem velocidades tangenciais periféricas de 10,14 cm/h, 7,85 cm/h, 5,50 cm/h e 2,44 cm/h, respectivamente.

O motor descrito está ilustrado na figura [30].

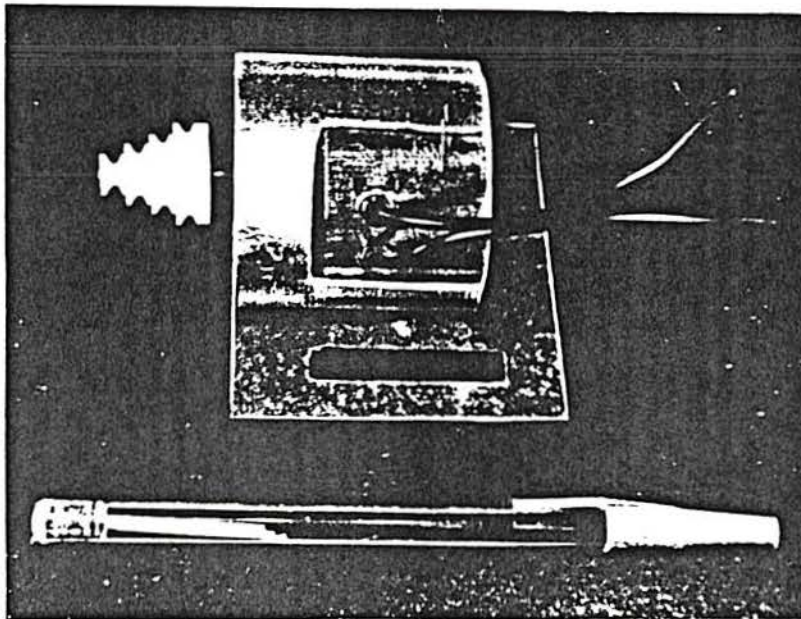


Figura 30: Motor com polias de redução utilizado para deslocamento do cadinho.

4.2.3 - Montagem do equipamento

A montagem do equipamento preliminar está esquematizado na figura [31] uma vista geral do equipamento em funcionamento é mostrado na figura [32].

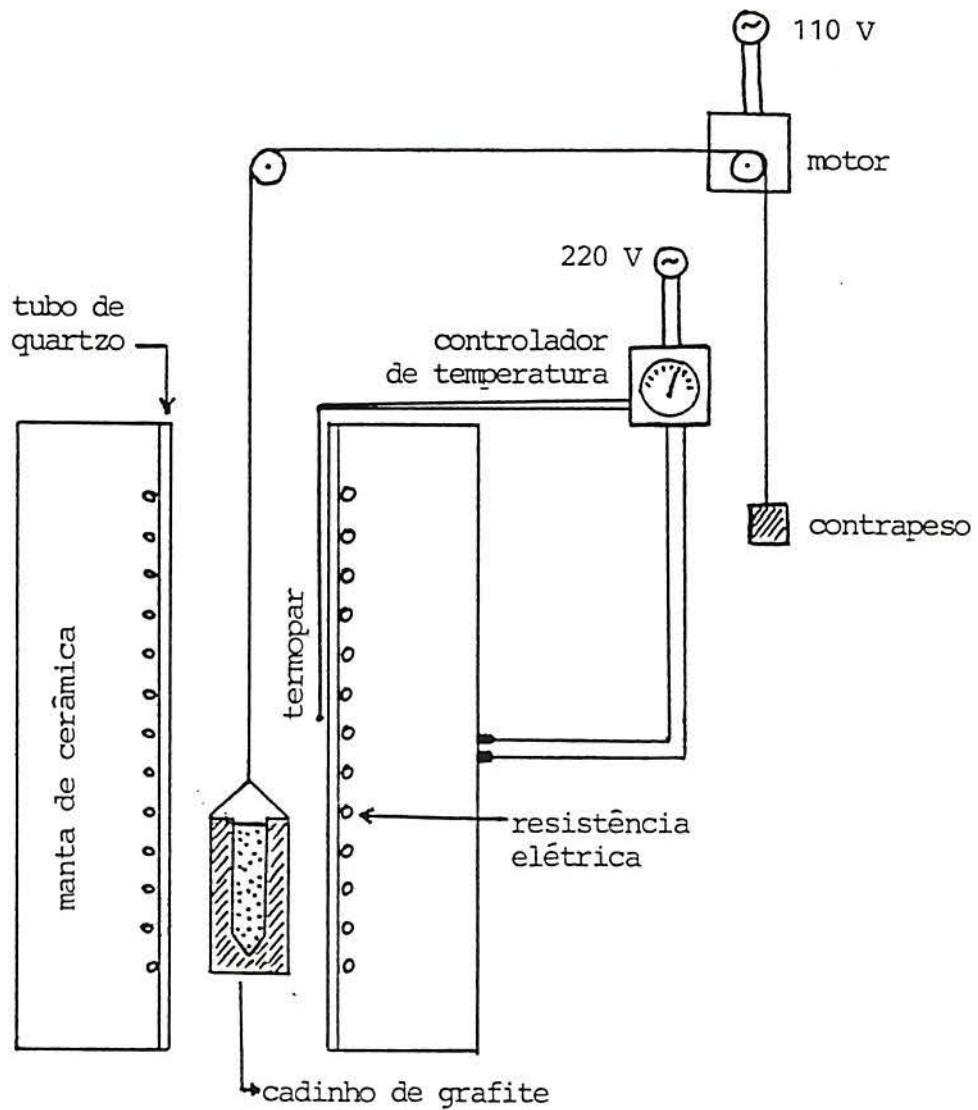


Figura 31: Esquema da montagem do equipamento preliminar.

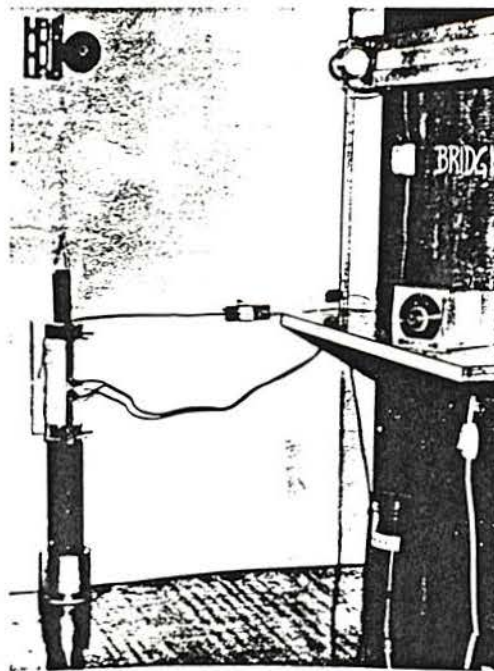


Figura 32: Vista geral do equipamento preliminar.

4.2.4 - A metodologia

Para carregar o cadinho fundiu-se, inicialmente, o alumínio em outro recipiente (de grafite) vazando-o, posteriormente, para o cadinho definitivo. Antes desse processo sempre se teve o cuidado de aquecer os cadinhos para retirar toda a umidade. Antes de iniciar o deslocamento do cadinho, deixou-se o material fundido em repouso por alguns minutos para eliminar eventuais bolhas retidas. Não se observou falhas no preenchimento do cadinho.

As experiências foram realizadas ao ar, sendo que na parte inferior do forno foi adaptado um tubo metálico para reduzir as correntes de convecção do ar interno.

Não se determinou, neste equipamento, o gradiente térmico. Apenas se controlou a temperatura de superaquecimento do metal líquido. A temperatura na região fria do equipamento foi próxima à do meio ambiente externo.

O fio utilizado para suspender o cadinho no forno foi de níquel-cromo de 0,5 mm de diâmetro, o mesmo do elemento resistivo do forno.

Todas as experiências foram realizadas com uma única passagem do cadinho através do forno.

Com este equipamento foram crescidos onze cristais, de 02 a 12, em condições que estão resumidas na tabela <1>.

Lingote	Temperatura do forno (°C)	Velocidade (cm/h)
02.....	900.....	10,14
03.....	800.....	7,85
04.....	800.....	10,14
05.....	750.....	10,14
06.....	700.....	10,14
07.....	700.....	7,85
08.....	700.....	5,50
09.....	700.....	5,50
10.....	710.....	5,50
11.....	700.....	2,44
12.....	720.....	2,44

Tabela 01: Resumo das condições sob as quais foram crescidos os cristais, utilizando-se o equipamento preliminar.

4.2.5 - Resultados

Os cristais produzidos, ilustrando os aspectos externos do 04 ao 12, estão apresentados na figura [33]. O cristal 01 é o mesmo produzido na primeira etapa, descrita na secção 4.1 e os cristais 02 e 03 aparecem em corte longitudinal. Todos os cristais foram decapados com água régia fluorada a 20%.

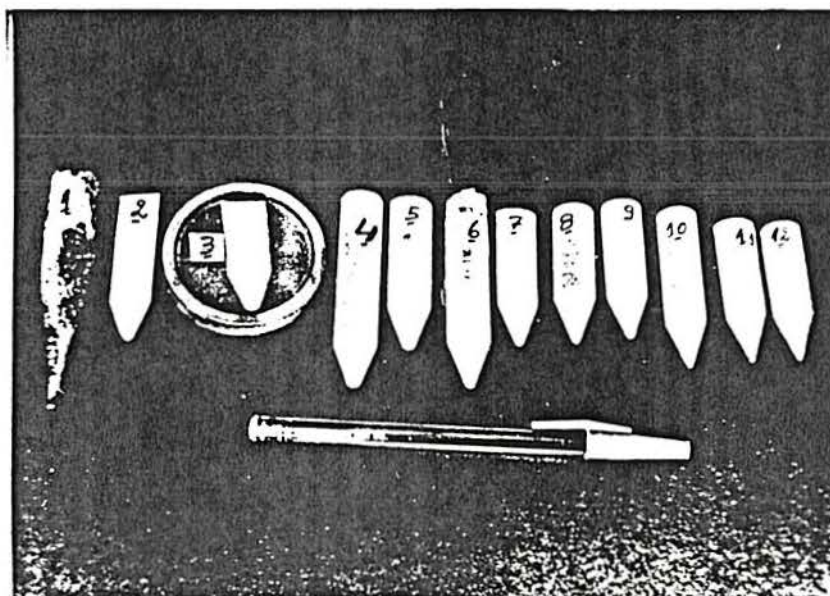


Figura 33: Aspecto dos cristais produzidos na primeira etapa (01) e na segunda etapa (02 a 12).

Macrografias de cristais produzidos na segunda etapa, após polimento mecânico até a lixa de granulometria 600 e ataque com água régia fluorada a 20%, são apresentadas nas figuras [34] e [35].

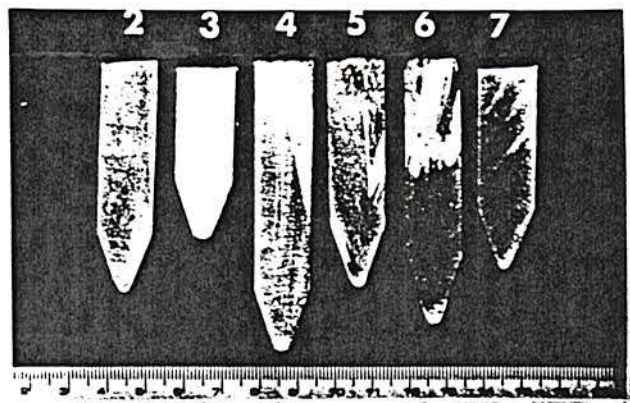


Figura 34: Macrografias dos cristais 02 a 07 produzidos com o equipamento preliminar.

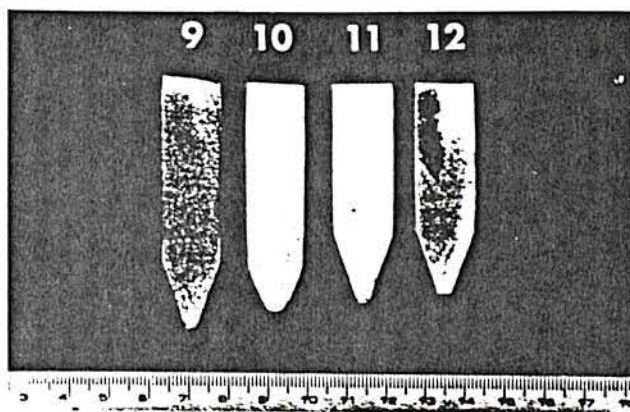


Figura 35: Macrografias dos cristais 09 a 12 produzidos com o equipamento preliminar.

Observa-se que todos os cristais são, no início, monocristalinos. Os cristais 02, 03, 09 e 10 permanecem monocristalinos até o final. Os cristais 04 e 12 passam a apresentar três e dois grãos, respectivamente, na sua metade final e os cristais 05, 06, 07 e 11 passam a ser policristalinos nesta região.

As micrografias transversais das regiões inferior, central e superior do cristal 06 são mostradas nas figuras [36a], [36b] e [36c], respectivamente, e as figuras [37a], [37b] e [37c] mostram as correspondentes ao cristal número 10.

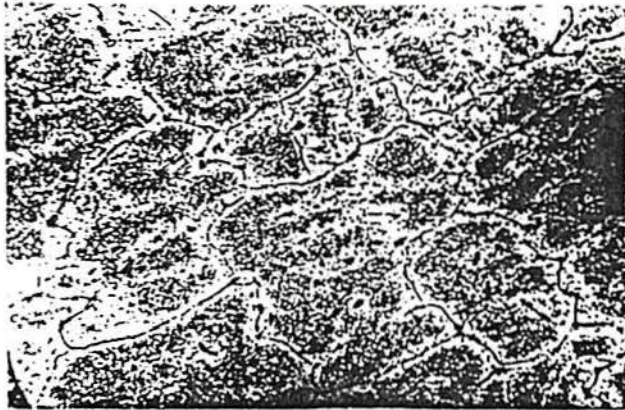
Os corpos-de-prova foram cortados com serra manual, polidos manualmente com lixas de granulometria até 600, polidos eletroliticamente com solução de ácido perclórico (200 ml), etanol (700 ml) e butilcelossolve (100 ml) durante 10 a 15 s com corrente de 200 mA e tensão de 30 V. A revelação da microestrutura foi feita por ataque com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5 %, durante 10 a 30 s.

Nas duas seqüências de figuras observa-se a tendência à evolução para a estrutura celular no final do cristal, o que é compreensível devido ao acúmulo de soluto provocado pela segregação devido à solidificação unidirecional.

(a)



(b)



(c)



Figura 36: Micrografias da ponta (a), do centro (b) e do final (c) do cristal de alumínio número 06. Aumento: 50x.

(a)



(b)



(c)

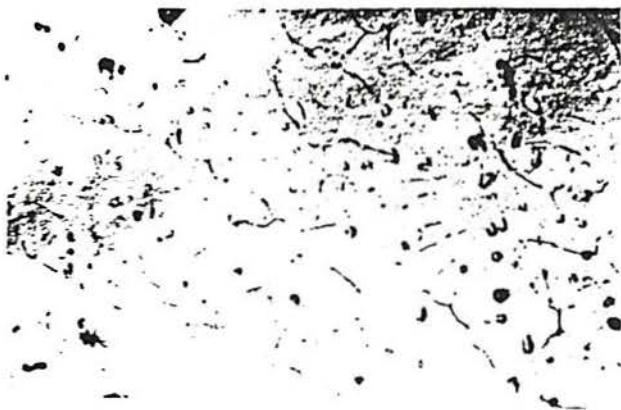


Figura 37: Micrografias da ponta (a), do centro (b) e do final (c) do cristal de alumínio número 10. Aumento: 50x.

4.2.6 - Conclusão preliminar

Pelos resultados obtidos, conclui-se que um equipamento operando nestas condições possibilita crescer monocristais de alumínio.

Os cadinhos de grafite são ideais quanto ao seu preenchimento com o metal líquido e a não retenção de bolhas e, também, quanto à extração do cristal após sua solidificação. O único inconveniente foi que os cadinhos de grafite se desgastavam rapidamente quando submetidos, no ar, a elevadas temperaturas.

4.3 - Terceira etapa - Equipamento definitivo

Com base nas dificuldades encontradas nas etapas anteriores, nos resultados conseguidos e com o intuito de garantir melhor desempenho, projetou-se e construiu-se um novo equipamento cujas características, metodologia de funcionamento e resultados obtidos são descritos a seguir.

4.3.1 - Características do equipamento

Os aspectos mais importantes considerados nesta etapa, em relação à anterior, foram a de reduzir o desgaste do cadinho, possibilitar um controle mais eficiente do gradiente térmico e aumentar a eficiência do processo seletivo no crescimento competitivo dos grãos que se formam no início da solidificação.

4.3.1.1 - Cadinhos

A característica principal dos cadinhos utilizados nesta etapa é a dupla conicidade, conforme já foi mostrado na figura [23b].

O cadinho ilustrado na figura [38] é de grafite de alta pureza (99,999%) e reduzida porosidade. O fornecedor do grafite é *RWC - RINGS DORF - BONN - ALEMANHA* e foi adquirido na *Molinox Ringscarbon Componentes Eletromecânicos Ltda* de São Paulo. Com este cadinho foram realizadas 12 experiências.

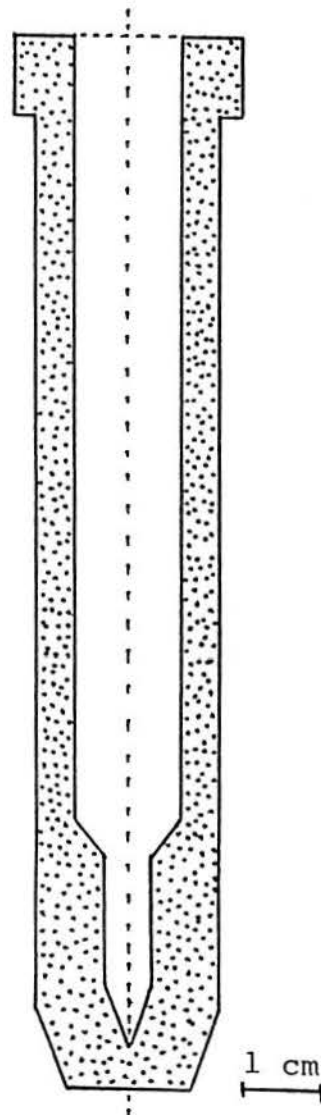


Figura 38: Cadinho de grafite de alta pureza, com dupla conicidade.

O cadinho de grafite de eletrodo com elevada porosidade e que foi utilizado na realização de 6 experiências está ilustrado na figura [39].

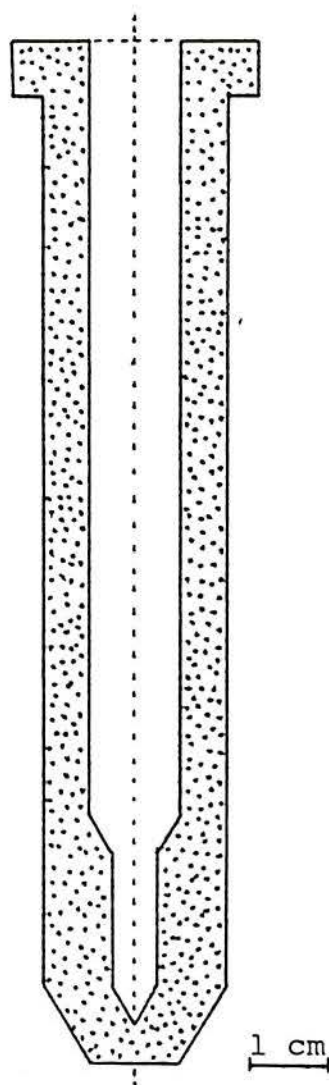


Figura 39: Cadinho de grafite de eletrodo, com dupla conicidade.

4.3.1.2 - Purificador de argônio

No presente trabalho a utilização do argônio teve como objetivos:

- Evitar a oxidação do alumínio durante o crescimento do cristal;
- Impedir a degradação do cadinho de grafite, que queima quando submetido, no ar, a altas temperaturas.

Os gases inertes, no entanto, quase sempre apresentam um pequeno grau de impurezas, tais como O_2 , H_2 e N_2 . O argônio utilizado, conforme informações do fornecedor, contém cerca de 5 ppm de vapor d'água e os gases acima citados. Não foram fornecidos dados quantitativos.

O processo utilizado para purificar o argônio consiste em passá-lo através de um forno tipo tubo (o mesmo descrito na secção 4.1.1) no qual se instalou um tubo de aço inoxidável cheio de lima-lha de cobre que foi aquecida a 800 °C. Em seguida ao forno instalou-se um filtro absorvente de sílica-gel e uma peneira molecular, nesta ordem conforme figura [40].

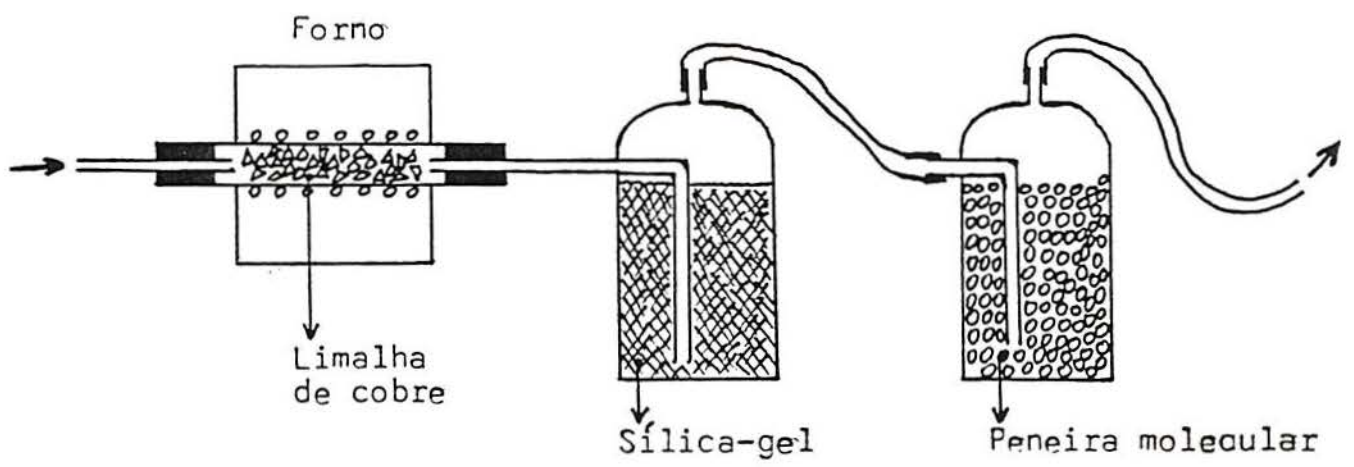
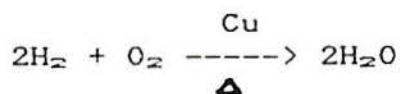
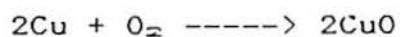


Figura 40: Esquema do purificador de argônio.

Durante a passagem do argônio por este sistema, ocorrem as seguintes reações:



Verifica-se que, além da reação do cobre com o oxigênio, ocorre a formação de água na superfície do cobre, sendo este o catalizador. Parte deste vapor d'água formado é arrastado pelo gás e terá que ser eliminado pelos filtros.

O óxido de cobre formado é identificado pela cor preta que a limalha de cobre adquire. A limalha pode ser reaproveitada após tratamento com ácido.

A *silica-gel* é um material disponível no mercado em forma granular ou de pó e que retira vapor d'água do fluxo de gás através do fenômeno de absorção.

A fórmula da *silica-gel* é $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua capacidade de absorção é de 0,03 mg de H_2O por litro de gás, para um fluxo de gás entre 26 e 240 cm^3/h , por cm^3 de agente.

A *peneira molecular* é um material poroso, composto de aluminosilicatos de sódio, potássio e cálcio, que é ativada por aquecimento para expulsar a água cristalizada e formar poros de 4 Å , que são em torno de 12 a 50 bilhões por polegada de diâmetro da partícula.

Dentre suas propriedades citam-se: a) sua elevada capacidade relativa de absorção em baixas concentrações da matéria a ser absorvida; b) sua grande afinidade por componentes polares (H_2O e CO_2) e c) sua utilização em altas temperaturas.

O gás, após atravessar o sistema de purificação, passa para o forno onde se dá o crescimento dos cristais e dali é recolhido por uma mangueira, cuja extremidade final fica mergulhada em mercúrio, fazendo com que o gás borbulhe, garantindo uma pressão de gás interna ao forno superior à pressão atmosférica externa.

4.3.1.3 - Matéria-prima

Utilizou-se alumínio eletrolítico com cerca de 99,8% de pureza. A principal impureza detectada em testes com Microsonda Eletrônica foi o ferro, conforme indicam as figuras [61] e [65], na secção 4.3.3.3.

No diagrama Fe-Al mostrado na figura [41] verifica-se que ha a possibilidade de formação de $FeAl_3$.

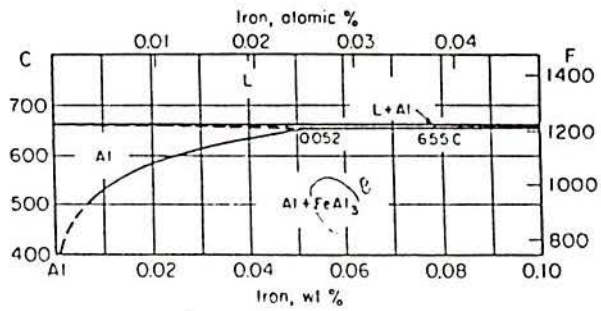
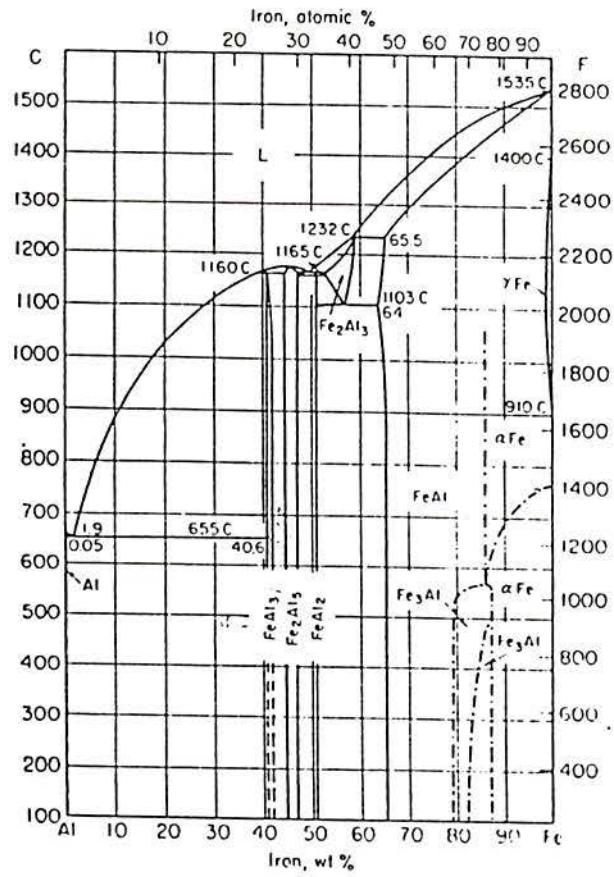


Figura 41: Diagrama Fe-Al.

O resultado da experiência realizada, com um termopar de cromel-alumel, para a determinação da temperatura de fusão do alumínio utilizado no presente trabalho está mostrado na figura [42].

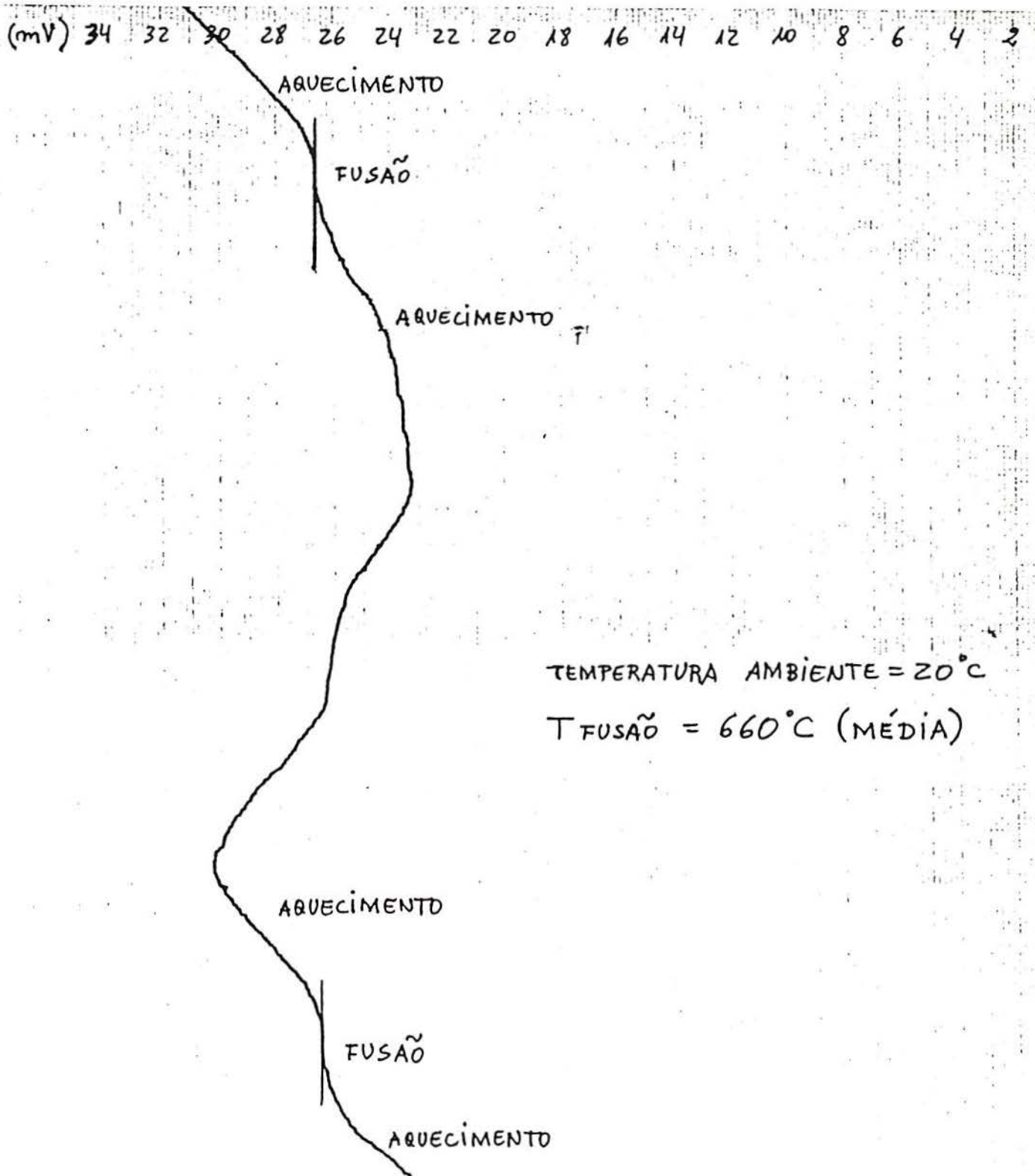


Figura 42: Curva de aquecimento para determinação da temperatura de fusão.

4.3.1.4 - Moto-reductor

O dispositivo para realizar o deslocamento do cadinho é o mesmo descrito na secção 4.2.2 e que fornece as velocidades de deslocamento de 2,44 cm/h, 5,50 cm/h, 7,85 cm/h e 10,14 cm/h.

4.3.1.5 - Forno

A construção do forno baseou-se nos seguintes requisitos:

- a) Possibilitar a realização de um crescimento vertical;
- b) Ser fixo, permitindo o deslocamento do cadinho através dele;
- c) Ser hermético, possibilitando a criação de ambiente inerte, com a injeção de gases específicos;
- d) Atingir temperaturas de até 1000 °C.

O forno construído constitui-se de um tubo central de quartzo, ao redor do qual enrolou-se uma resistência elétrica e, para aumentar a isolação térmica, esta foi envolvida por uma *manta cerâmica*. Para sustentar a manta cerâmica foi feito um fechamento com uma fina chapa de aço inoxidável.

Para evitar a transferência de calor para cima suspendeu-se, na parte superior interna do tubo de quartzo, um conjunto de chapinhas circulares finas de aço inoxidável, colocadas paralelamente e com pequena distância entre elas, tendo um pequeno furo central para a passagem do fio que suspende o cadinho.

Nos extremos do tubo de quartzo foram acopladas chapas de aço inoxidável.

Na chapa inferior foi soldado um tubo de aço inoxidável de mesmo diâmetro que o diâmetro interno do tubo de quartzo. Esta parte corresponde à zona fria do forno. A extremidade inferior deste tubo foi fechado com uma tampa de alumínio dotada de um sistema para a fixação da mangueira através da qual é injetado o gás inerte.

Na chapa superior foi rosqueado um tubo de aço 1020 que, lateralmente, tem um sistema onde se adapta a mangueira para a saída do gás inerte e a extremidade superior é vedada com uma rolha flexível com um furinho central que dá passagem ao fio que sustenta e desloca o cadinho.

O esquema geral do forno está ilustrado na figura [43].

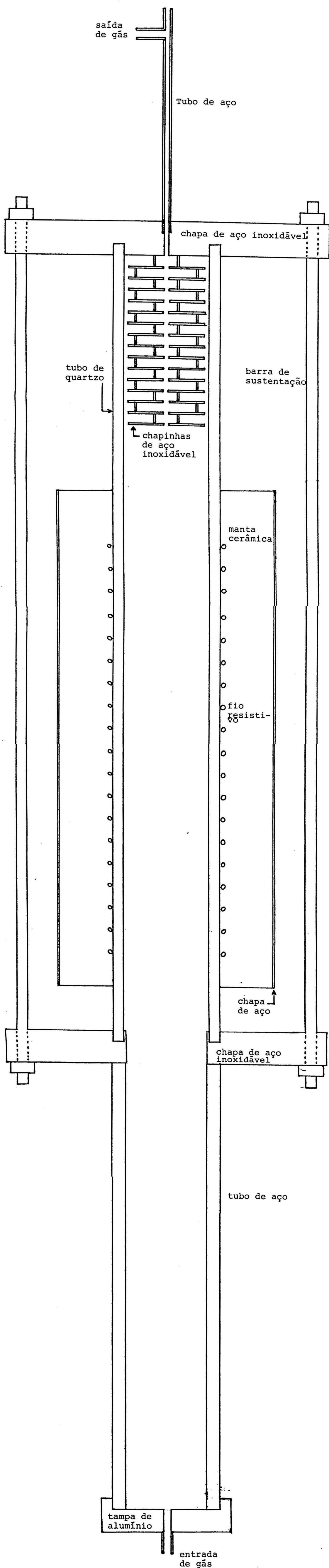


Figura 43: Detalhe geral do forno. Escala: 1:1.

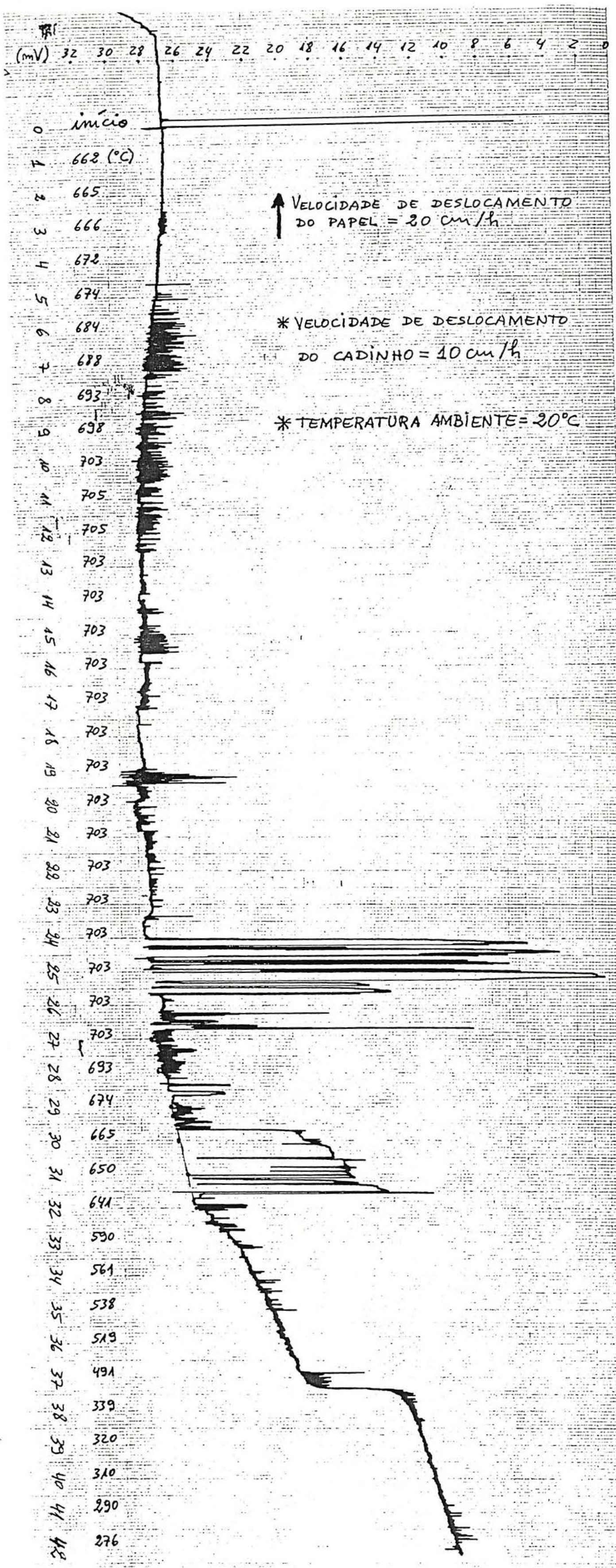
4.3.1.6 - Controlador de temperatura

O controlador de temperatura utilizado foi do tipo proporcional, que funciona com termopar de cromel-alumel. O termopar foi colocado dentro de um tubinho de quartzo e alojado junto à resistência elétrica, no lado externo do tubo de quartzo.

Para se obter a temperatura de superaquecimento e, também, o gradiente térmico na interface de separação das zonas quente e fria - cujo limite é dado pela temperatura de fusão do alumínio - foram levantados os perfis térmicos para algumas temperaturas de referência do controlador.

A curva obtida num registrador, ao se deslocar o termopar, preso ao cadinho, através do forno, estando a temperatura de referência no controlador fixada em 600 °C está representada na figura [44].

Figura 44: Curva de medida das temperaturas ao longo do forno.



ECR. 002

ECR. 002

4.3.1.7 - Parâmetros do equipamento

Um resumo das possibilidades e características do equipamento utilizado neste trabalho e os dados de segregação do sistema Al-Fe, que é o mais relevante, uma vez que o ferro é a impureza presente em maior quantidade no alumínio utilizado, conforme resultados obtidos com a microsonda eletrônica (secção 4.3.3.3) estão apresentados na tabela <2>.

G(°C/cm)	$R \cdot 10^{-3}$ (cm/s)	G/R (°C.s/cm ²)	$\frac{m \cdot C_0 \cdot l}{D} - K_0$ (°C.s/cm ²)	$x = 5 \cdot D/R$ (cm)
67	2,82	23759	4000	0,090
67	2,18	30734	4000	0,114
67	1,52	44078	4000	0,164
67	0,67	100000	4000	0,173

Tabela 2: Parâmetros do equipamento e dados de segregação do sistema Al-Fe.

O gradiente térmico de 67 °C/m foi o obtido quando no regulador foi fixada a temperatura de referência de 660 °C.

A declividade da linha liquidus, $m = 2,7$ °C/%, foi obtida a partir do diagrama Al-Fe representado na figura [41].

A concentração de soluto no líquido antes da solidificação foi $C_0 = 2 \cdot 10^{-3} \%$, o coeficiente de difusão $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, o coeficiente de partição $k_0 = 0,0263$ (5) e as velocidades de crescimento foram iguais às velocidades de deslocamento do cadinho (conforme secção 4.2.2).

Verifica-se que o gradiente térmico obtido ($67^\circ\text{C}/\text{m}$) e as velocidades possíveis resultam em valores de G/R de 6 a 25 vezes superiores à componente constitucional

$$\frac{m \cdot C_0 \cdot (1 - k_0)}{D \cdot k_0}$$

da equação (25), o que garante uma frente de solidificação plana.

Na tabela <2>, a expressão D/R chama-se *distância característica* (5) e considera-se que para cinco distâncias características a concentração baixa a um nível insignificante, isto é, para os valores de x (distâncias medidas a partir da interface sólido/líquido) apresentados, o acúmulo de soluto praticamente se anula.

4.3.2 - Metodologia de funcionamento

Um resumo das condições sob as quais foram crescidos os cristais de números 13 a 30 e os resultados obtidos estão na tabela <3>.

Cristal	Temp. do Forno(°C)	Veloc. (cm/h)	Atm.	Cadinho grafite	Nº de passadas	Obs.
13	750	10,14	argônio	puro	1	policristal
14	750	10,14	ar	puro	1	policristal
15	750	7,85	ar	puro	2	policristal
16	750	10,14	argônio	puro	1	policristal
17	750	10,14	argônio	puro	1	policristal
18	750	10,14	argônio	puro	3	policristal
19	750	10,14	argônio	puro	1	policristal
20	750	10,14	argônio	puro	1	policristal
21	720	10,14	argônio	puro	1	policristal
22	710	2,44	argônio	puro	1	2 cristais
23	710	10,14	argônio	puro	2	3 cristais
24	710	10,14	argônio	poroso	3	(destruido)
25	740	2,44	argônio	poroso	1	monocristal
26	700	5,50	argônio	poroso	1	monocristal
27	700	7,85	argônio	poroso	1	monocristal
28	700	2,44	argônio	poroso	1	monocristal
29	700	10,14	argônio	poroso	2	2 cristais
30	700	7,85	argônio	poroso	2	policristal

Tabela 3: Condições e resultados de crescimento de cristais no equipamento definitivo.

4.3.2.1 - Degradação do fio de Ni-Cr

Os cristais 13, 16 e 17 foram os primeiros produzidos em atmosfera de argônio. As três experiências não foram terminadas completamente pois o fio utilizado para suspender o cadinho e realizar seu deslocamento rompia antes de terminar a solidificação completa dos cristais.

O fato de o cristal passar de uma velocidade de solidificação a outra maior é identificado no cristal número 13 da figura [52] e no cristal 16 da figura [50], onde se observa um aumento do número de grãos em função de nucleações adicionais que devem ter ocorrido após o rompimento do fio e a queda do cadinho.

A causa do desgaste do fio deve ter sido a atmosfera não oxidante, pois os cristais 14 e 15 foram crescidos em condições idênticas, porém no ar, e o fio não rompeu.

O problema foi solucionado substituindo-se o fio de Ni-Cr por um fio de aço inoxidável de 0,3 mm de diâmetro.

4.3.2.2 - O desgaste do cadinho

O problema do desgaste do cadinho em altas temperaturas foi solucionado com a utilização de atmosfera de argônio. O desgaste foi mínimo e possivelmente foi ocasionado durante o processo de carga do cadinho que era feito no ar, vazando-se alumínio fundido de um cadinho de *cerâmica* (alumina) para o cadinho de grafite.

4.3.2.3 - O processo de carga do cadinho

Para a produção dos cristais 13 a 17, o cadinho foi carregado fundindo-se primeiro o alumínio num cadinho de cerâmica (alumina) e vazando-o, posteriormente, para o cadinho de grafite.

Observaram-se, na superfície externa dos cristais algumas irregularidades como afundamentos lineares e esféricos. Estas falhas tiveram como causa provável a deficiência no preenchimento do cadinho.

Os cristais 18 e 19 foram produzidos tendo-se limpado o alumínio com *água régia fluorada* a 20%, aquecido previamente o cadinho de grafite para eliminar resíduos de umidade e adicionado alguns pedacinhos de alumínio para garantir o enchimento do cadinho até a borda.

Mesmo assim, os cristais apresentaram falhas superficiais (dobras), indicando não ser eficiente este método de carregar o cadinho.

Na experiência número 20 torneou-se a ponta do tarugo de alumínio original no formato da extremidade inferior da cavidade do cadinho, conforme mostra a figura [46]. Este tarugo foi alojado dentro do cadinho e suspenso dentro do forno. A fusão foi feita em atmosfera de argônio e, logo a seguir, iniciou-se o deslocamento do cadinho.



Figura 46: Representação do tarugo de alumínio com a ponta usinada.

Este procedimento teve como objetivos reduzir ainda mais o desgaste do cadinho e garantir um preenchimento efetivo da ponta na extremidade inferior interna do cadinho. O cristal ficou superficialmente com algumas irregularidades.

Finalmente, nas experiências de 21 a 30 foram utilizados tarugos de alumínio usinados com formato igual ao da cavidade interna do cadinho, conforme mostrado na figura [47].

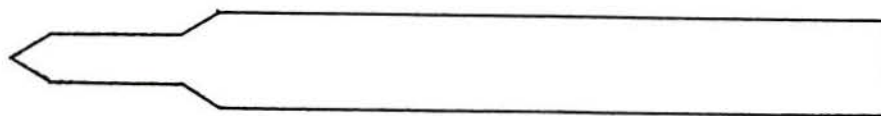


Figura 47: Representação do tarugo de alumínio usinado no formato da cavidade interna do cadinho.

Neste processo os tarugos foram limpos com água régia fluo-
rada a 20% antes de serem alojados no cadinho. A fusão foi feita em
atmosfera de argônio.

Procurou-se, com isso, um preenchimento uniforme do cadinho,
reduzindo a possibilidade de ocorrerem nucleações indesejáveis, o
que realmente foi observado, pois a maioria dos cristais produzidos
foram monocristalinos.

4.3.2.4 - O número de passadas

Dos 18 cristais produzidos, em 13 deles se realizou uma úni-
ca passada, efetuando-se uma única solidificação unidirecional.

Com o objetivo de aumentar a probabilidade do crescimento de
um grão único e, ainda, impor uma segregação de impurezas para o fi-
nal do cristal, em algumas experiências realizaram-se duas ou três
passagens. Estas passagens foram realizadas de duas maneiras dife-
rentes:

a) Uma de forma seqüencial, isto é, antes do cadinho e do
cristal esfriarem, estes foram rapidamente deslocados de volta para
a região quente do forno, fundindo-se novamente o alumínio e reini-
ciando novo deslocamento e solidificação. Este foi o procedimento
utilizado na produção dos cristais 15, 18 e 23.

Em todas as situações não houve dificuldade em extrair o
cristal do cadinho pois, sendo o coeficiente de dilatação térmica do
alumínio maior que o do grafite, seu diâmetro é menor que a cavidade
interna do cadinho, após atingida a temperatura ambiente.

b) A segunda foi de forma descontinuada, isto é, o conjunto cadinho + cristal esfriou completamente entre uma passada e outra. Os cristais produzidos por este método foram os de números 24 e 30.

As duas vezes em que se aplicou este procedimento não houve possibilidade de extrair o cristal do cadinho, pois o cadinho sempre apresentou rachaduras com infiltrações de alumínio.

As rachaduras ocorreram, provavelmente, durante o aquecimento do conjunto para a realização da segunda passada. Neste aquecimento, o alumínio, por ter um coeficiente de dilatação térmica maior que o grafite, deve ter gerado tensões no cadinho, trincando-o.

As irregularidades superficiais oriundas da penetração do alumínio nas rachaduras podem ser observadas no cristal 30 da figura [49]. Este cristal foi mantido intacto, pois o cadinho foi retirado com muito cuidado, sendo, porém, destruído.

5 - ANÁLISES E RESULTADOS

Os métodos utilizados na análise dos cristais obtidos foram: metalografia, microscopia eletrônica, microsonda eletrônica e raios X.

Para a realização das análises, após a avaliação externa dos cristais, estes foram cortados conforme está esquematizado na figura [48]. Ressalta-se que os cristais de 13 a 24 foram inicialmente cortados longitudinalmente e, depois, em uma das metades foram feitos os cortes transversais. Os cristais 25 a 30 não foram cortados longitudinalmente.

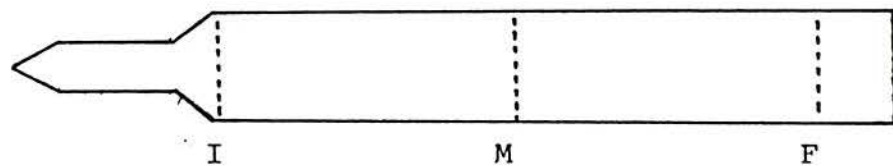


Figura 48: Esquema dos cortes transversais dos cristais, indicando as posições a serem analisadas.

Das faces indicadas por I, M e F foram feitas análises metalográficas (macrografias e micrografias), microscopia e microsonda eletrônica e raios X. A ponta também foi analisada com raios X.

5.1 - Metalografia - macrografia

Fizeram-se análises metalográficas do aspecto externo dos cristais, macrografias longitudinais e macrografias transversais.

5.1.1 - Aspecto externo

Os cristais foram decapados com água régia fluorada a 20%, possibilitando fazer uma análise externa dos mesmos.

O aspecto externo dos cristais obtidos com o cadinho de dupla conicidade, solidificados em cadinho de grafite poroso (de eletrodo) são mostrados na figura [49]. Verifica-se que os cristais 25 a 28 são monocristalinos, o 29 apresenta dois grãos e o 30 é policristalino.

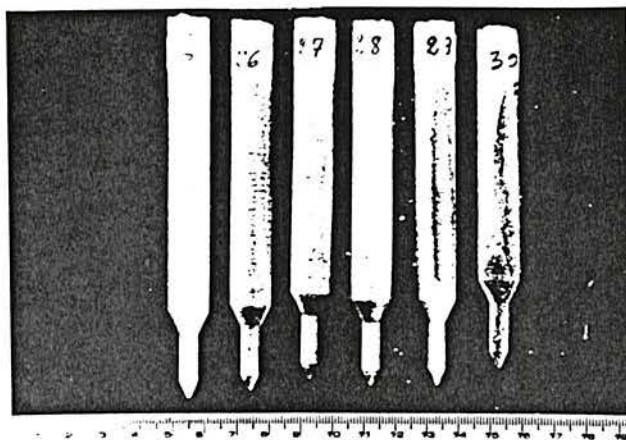


Figura 49: Aspecto externo de alguns cristais de alumínio solidificados em cadinho de grafite comercial (poroso). Verifica-se que os cristais 25 a 28 são monocristais, o 29 é bicristal e o 30 é policristalino.

5.1.2 - Macrografia longitudinal

Os cristais foram serrados longitudinalmente com serra manual e polidos em água com lixas de granulometria até 600 e, após, atacados com água régia fluorada a 20%.

As macrografias longitudinais dos cristais obtidos com cadinho de dupla conicidade e solidificados em cadinho de grafite de alta pureza são mostrados na figura [50].

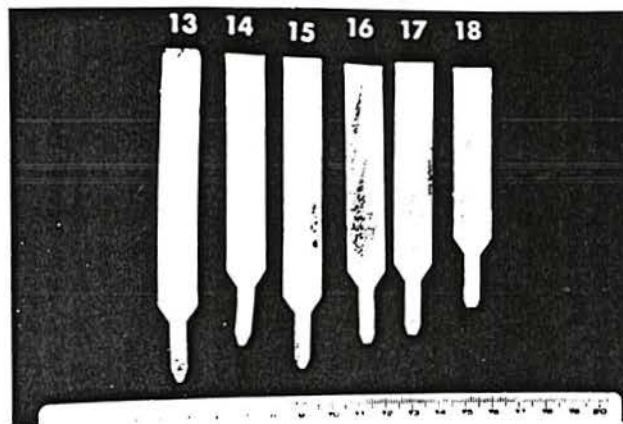


Figura 50: Macrografias longitudinais de alguns cristais de alumínio obtidos em cadinhos de grafite de alta pureza.

As deformações que se observam nas pontas dos cristais 13 e 14 ocorreram, devido à fragilidade do alumínio, durante o processo de corte dos mesmos.

Em algumas macrografias longitudinais pode-se observar que novas nucleações ocorreram nas regiões de mudança na cavidade do cadinho (limites da forma cônica e cilíndrica) indicando que nestas regiões ocorrem anomalias impulsoras da formação de novos núcleos. Este aspecto pode ser observado no cristal 29 das figuras [49] e [51], esta última apresentando os desenhos das macrografias longitudinais referentes aos cristais 18 e 23.

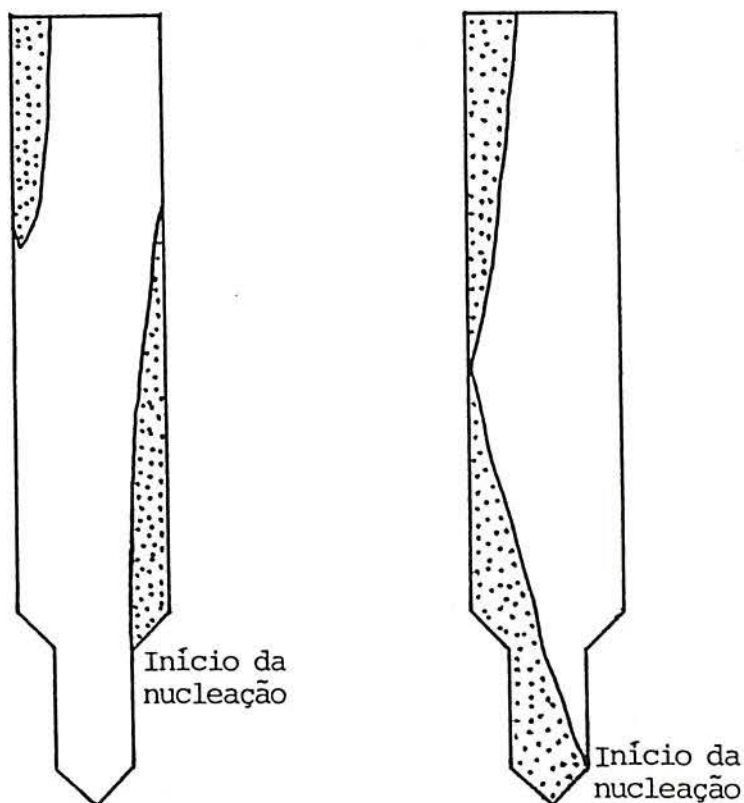


Figura 51: Desenho representando as macrografias longitudinais dos cristais 18 e 23. Novas nucleações ocorreram nas regiões de mudança na forma da cavidade (cônica e cilíndrica).

5.1.3 - Macrografia transversal

Após realizado o embutimento, os corpos-de-prova foram polidos em água até a lixa de granulometria 600 e, posteriormente, a superfície foi atacada com água régia fluorada a 20%.

As macrografias transversais do cristal 13 são mostradas na figura [52].

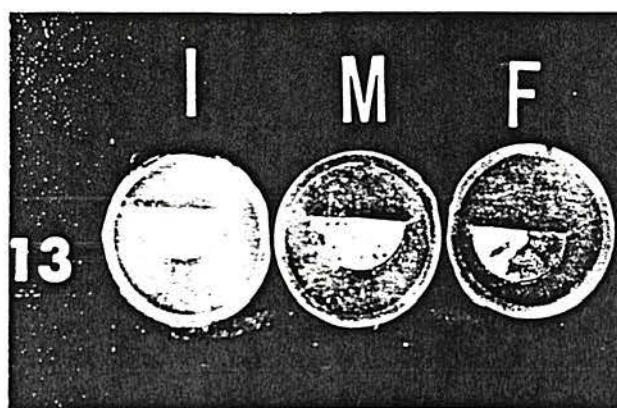


Figura 52: Macrografias transversais, em três posições, do cristal 13. Verifica-se que no início e no meio o cristal é monocristalino e no final é policristalino.

Observa-se que no início e no meio o cristal é monocristalino e a extremidade final é policristalina. O fato de se tornar policristalino deve-se ao rompimento do fio de suspensão do cadinho antes da solidificação completa do cristal, conforme já foi descrito na secção 4.3.2.1.

As macrografias transversais do cristal 22 são mostradas na figura [53].

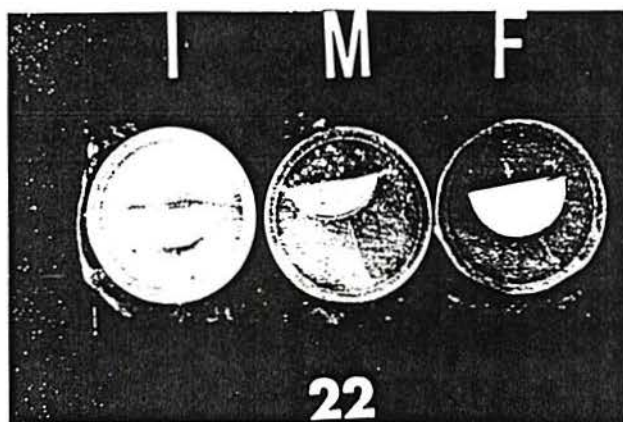


Figura 53: Macrografias transversais, em três posições, do cristal 22. Observam-se dois cristais no início, tornando-se monocristalino no final.

Nestas macrografias observa-se, no início, dois grãos, cuja evolução até o meio identifica a supremacia no crescimento de um deles (seu tamanho ficou maior) e, no final, sobreviveu apenas um.

As macrografias transversais do cristal 29 são mostradas na figura [54].

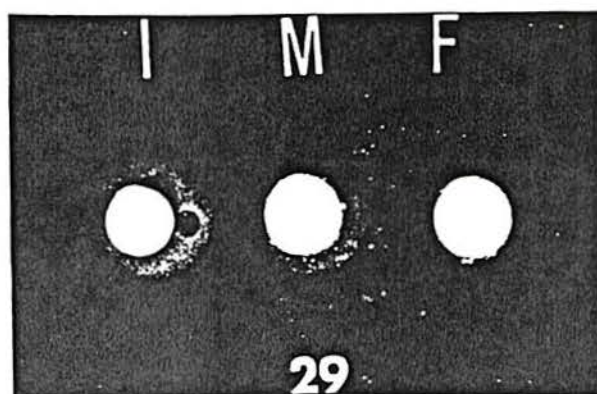


Figura 54: Macrografias transversais, em três posições, do cristal 29. Na região intermediária identifica-se um pequeno grão que nucleou na passagem da forma cônica para a cilíndrica e desapareceu novamente antes do final.

Comparando esta seqüência de macrografias com o aspecto externo do mesmo cristal na figura [49], verifica-se que o grão que se originou na interface das formas cônica e cilíndrica foi eliminado antes do final.

A figura [55] mostra as macrografias do cristal 25 e nela se identifica uma situação idêntica à verificada no cristal 29.

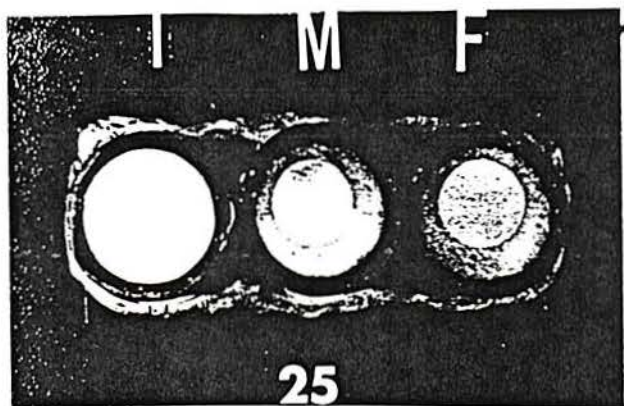


Figura 55: Macrografias transversais, em três posições, do cristal 25. O cristal é bicristalino no meio e monocristalino no início e no final.

As macrografias do cristal 30 são mostradas na figura [56].

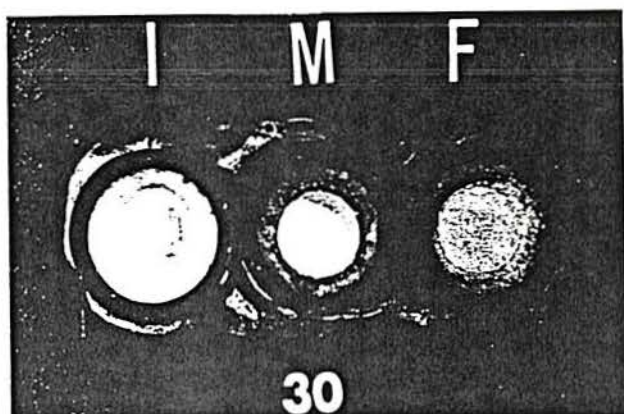


Figura 56: Macrografias transversais, em três posições, do cristal 30. O cristal é policristalino no início e monocristalino no final.

Este cristal sofreu, no início, nucleação múltipla ocorrida, provavelmente, devido às falhas internas no cadinho originadas das diversas trincas que ele sofreu durante o aquecimento (veja secção 4.3.2.4-b). Mesmo assim, nota-se um crescimento competitivo entre os grãos e a sobrevivência de um único, no final.

5.2 - Metalografia - micrografia

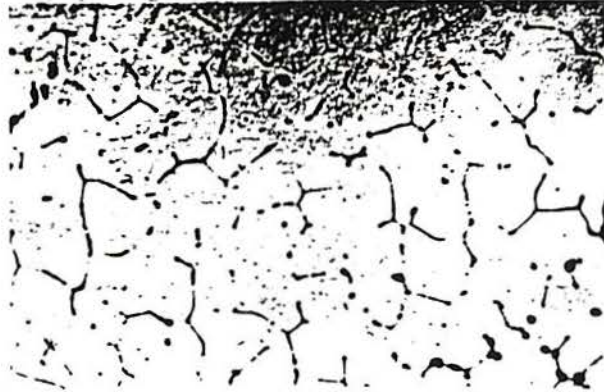
Os corpos-de-prova para as micrografias foram obtidos efetuando-se o corte com serra manual e polimento manual em água com lixas de granulometria 100, 280, 320, 400 e 600. A seguir, passou-se para polimento em disco utilizando pasta de alumina e, finalmente, realizou-se o polimento eletrolítico com solução de ácido perclórico 200 ml, etanol 700 ml e butilcelossolve 100 ml, durante 10 a 15 s, com corrente de 200 mA e tensão de 30 V.

O ataque para a revelação da microestrutura foi com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5 %, durante 10 a 30 s.

As figuras [57a], [57b] e [57c] mostram três micrografias transversais das regiões inferior, centro e superior, respectivamente, do cristal 13. As figuras [58a], [58b] e [58c] são as correspondentes ao cristal 19 e as figuras [59a], [59b] e [59c] aos do cristal 21.

Observa-se, nas três seqüências de figuras, uma tendência à evolução para uma estrutura celular no final do cristal. Esta tendência se deve ao acúmulo de soluto provocado pela segregação devido à solidificação unidirecional.

a)



b)



c)

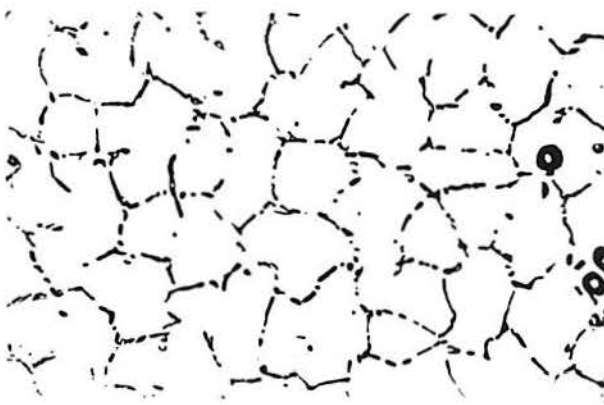


Figura 57: Micrografias da ponta (a), do centro (b) e do final (c) do cristal de alumínio número 13. Verifica-se um acúmulo de soluto no final e uma evolução para a estrutura celular. Aumento: 50x.

a)



b)



c)



Figura 58: Micrografias da ponta (a), do centro (b) e do final (c) do cristal de alumínio número 19. Verifica-se um acúmulo de soluto no final e uma evolução para a estrutura celular. Aumento: 50x.

a)



b)



c)

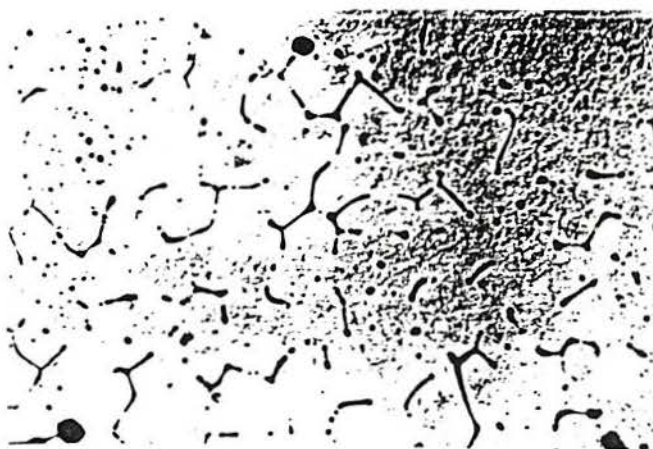


Figura 59: Micrografias da ponta (a), do centro (b) e do final (c) do cristal de alumínio número 21. Verifica-se um acúmulo de soluto no final e uma evolução para a estrutura celular. Aumento: 50x.

5.3 - Microscopia eletrônica e microsonda eletrônica

A análise de alguns corpos-de-prova com a microsonda eletrônica e com o microscópio eletrônico teve como objetivo a verificação da existência de outros componentes nos cristais produzidos, bem como a estrutura formada.

A imagem obtida com microscópio eletrônico, da segregação de impurezas na região central do cristal 17 é mostrada na figura [60].

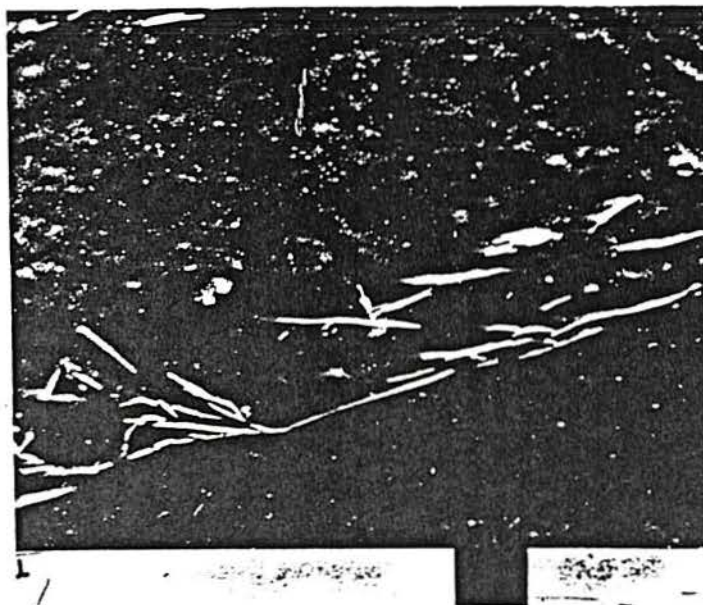


Figura 60: Imagem de segregações, obtida com microscópio eletrônico, da região central do cristal 17. Aumento: 500x.

A concentração do elemento ferro, obtida com a microsonda eletrônica, está registrada na figura [61]. Como a concentração da pigmentação coincide com a segregação mostrada na figura [60], conclui-se que esta estrutura contém ferro na forma de Al_3Fe , conforme pode-se verificar no diagrama Al-Fe mostrado na figura [41].



Figura 61: Concentração de Fe, obtida com microsonda eletrônica, na região central do cristal 17. Imagem da linha de raio X do Ferro $K\alpha$. Aumento: 500x.

A imagem de segregação de impurezas da região central do cristal 17, numa posição diferente daquela da figura [60], é mostrada na figura [62].



Figura 62: Imagem de segregações, obtida com microscópio eletrônico, da região central do cristal 17. Aumento: 500x.

A concentração do elemento silício, obtida com microsonda eletrônica, na mesma região indicada na figura [62] está registrada na figura [63]. Verifica-se que o silício não forma uma segregação particular.

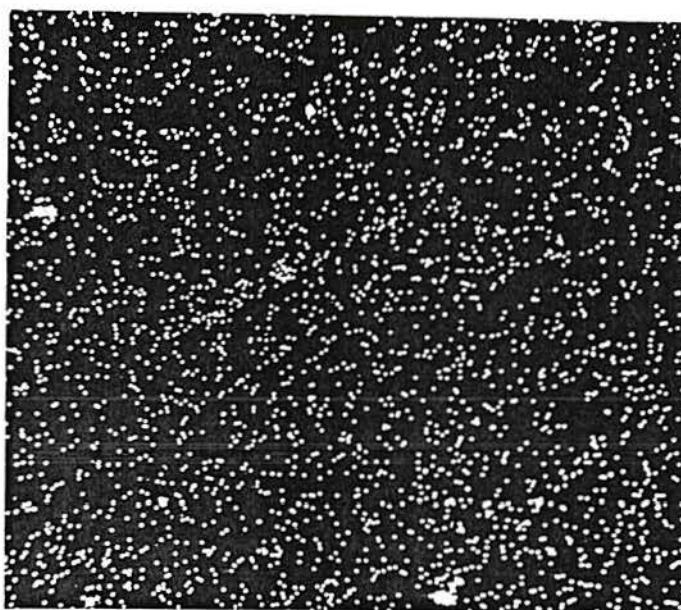


Figura 63: Concentração de Si, obtida com microsonda eletrônica, na região central do cristal 17. Imagem da linha de raio X do Ferro $K\alpha$. Aumento: 500x.

Analisou-se, também, a concentração dos elementos níquel, cobre, manganês e zinco, não se observando, porém, qualquer particularidade.

O corpo-de-prova acima referido - região central do cristal 17 - foi polido mecanicamente e atacado com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5 %.

A seqüência de figuras a seguir mostra um comparativo dos resultados obtidos com o microscópio eletrônico e a microsonda eletrônica e referem-se ao cristal 28.

As segregações e a concentração de Fe no início do cristal são mostradas nas figuras [64] e [65]. O corpo-de-prova foi polido mecanicamente e atacado com ácido fluorídrico dissolvido em água a 5 %. Acredita-se que as manchas claras (não lineares) na figura [64] sejam de partículas de alumina resultantes do desprendimento das camada de óxido após o ataque com ácido fluorídrico.

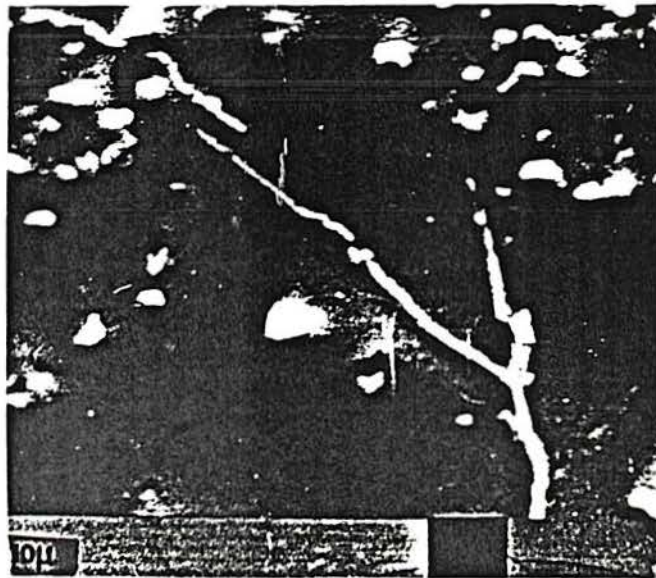


Figura 64: Imagem de segregações, obtida com microscópio eletrônico, da região inicial do cristal 28, após polimento mecânico e ataque com ácido fluorídrico. Aumento: 500x.

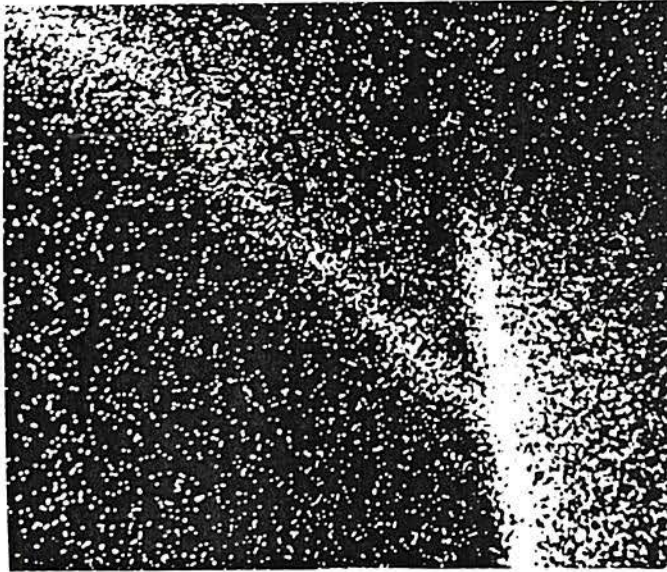


Figura 65: Concentração de Fe, obtida com microsonda eletrônica, na região inicial do cristal 28, após polimento mecânico. Imagem da linha de raio X do Ferro $K\alpha$. Aumento: 500x.

As segregações e a concentração de Fe no início do cristal são mostradas nas figuras [66] e [67]. A diferença destas figuras em relação às anteriores, [64] e [65], deve-se ao fato de o polimento ter sido eletrolítico e a ampliação ser de 1000x.

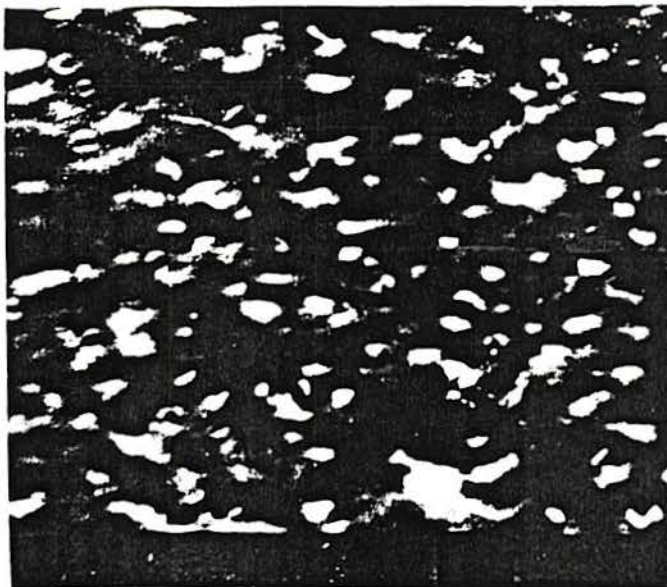


Figura 66: Imagem de segregação, obtida com microscópio eletrônico, após polimento eletrolítico, da região inicial do cristal 28. Aumento: 1000x.

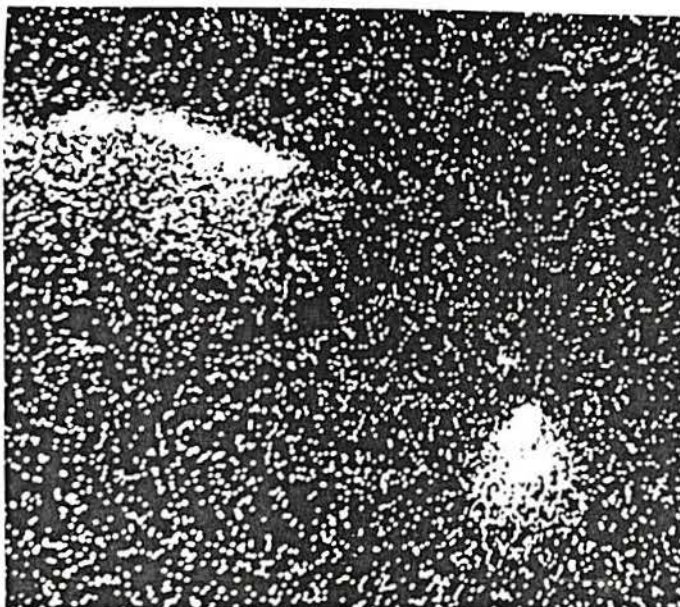


Figura 67: Concentração de Fe, obtida com microsonda eletrônica, na região inicial do cristal 28. Imagem da linha de raio X do Ferro $K\alpha$. O polimento foi eletrolítico. Aumento: 1000x.

As segregações e a concentração de Fe na região final do cristal são mostradas nas figuras [68] e [69], respectivamente. O polimento foi eletrolítico e a ampliação foi de 1000x. As condições foram, portanto, idênticas às das figuras [66] e [67].

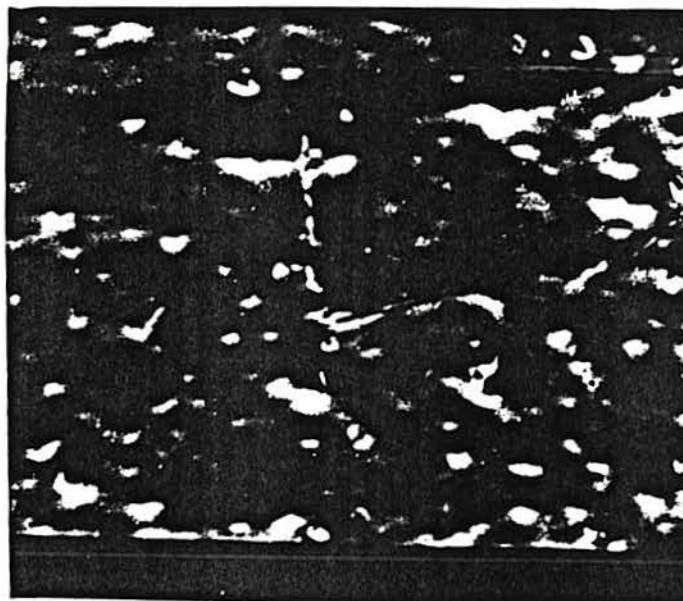


Figura 68: Imagem de segregações, obtida com microscópio eletrônico, após polimento eletrolítico, da região final do cristal 28. Aumento: 1000x.

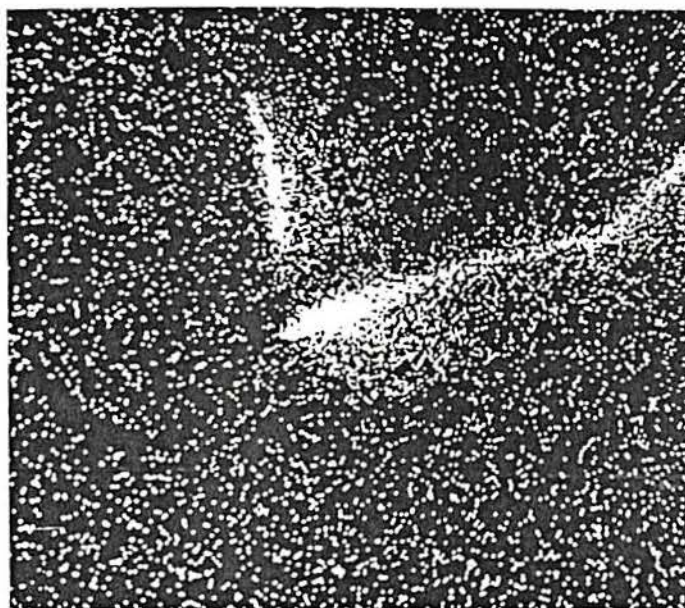


Figura 69: Concentração de Fe, obtida com microsonda eletrônica, na região final do cristal 28. Imagem da linha de raios X do Ferro $K\alpha$. O polimento foi eletrolítico. Aumento: 1000x.

5.4 - Raio X

Foram realizadas avaliações de cristalinidade com raios X em diversos cristais. Nos cristais 25, 26, 27, 28, 29 e 30 foram analisadas as pontas (início da solidificação) e as regiões intermediárias foram analisadas nos cristais 25 (duas posições) e 30 (uma posição).

O método utilizado foi o de *Laue de retrocesso* (36), utilizando-se o cobalto com anticátodo. A figura [70] dá detalhes do método aplicado.

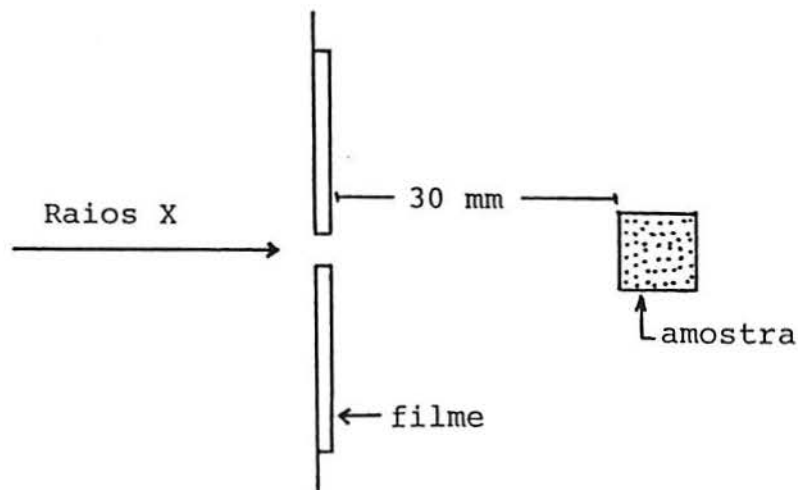


Figura 70: Esquema de aplicação de raios X.

Os resultados obtidos fazendo-se incidir raios X sobre as pontas dos cristais 25 e 30, são mostradas nas figuras [71] e [72], respectivamente.

A formação dos anéis indica que os cristais são muito pequenos e orientados aleatoriamente (36).

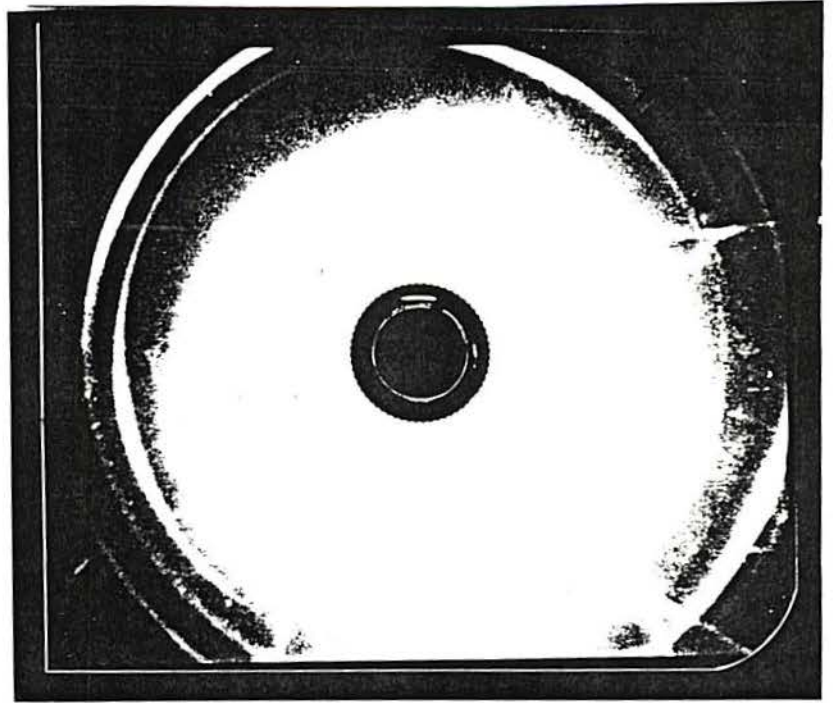


Figura 71: Anéis de Debye indicando a policristalinidade
ponta do cristal de alumínio nº 25.

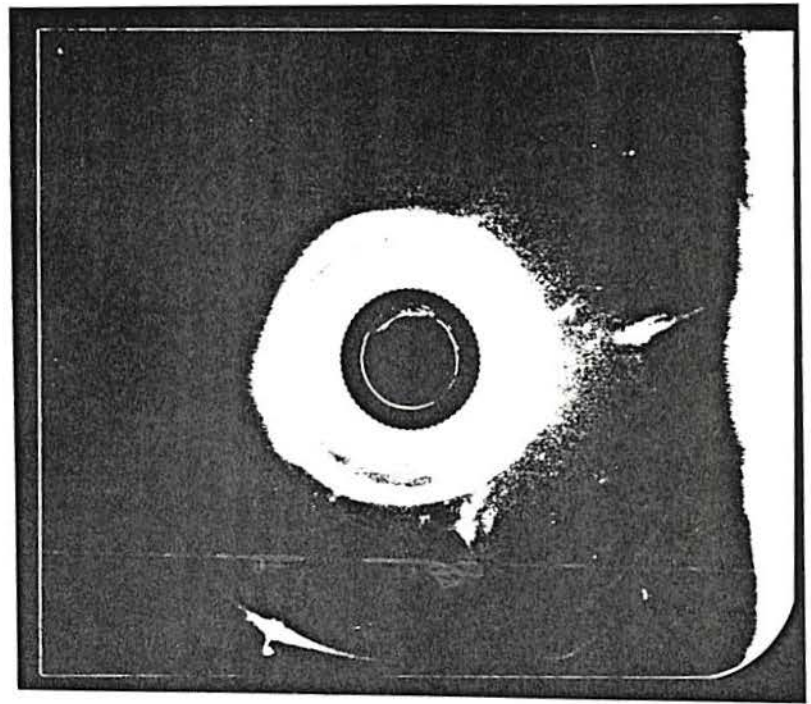


Figura 72: Anéis de Debye indicando a policristalinidad
ponta do cristal de alumínio nº 30.

O resultado do exame com raios X da região intermediária do cristal 30 é mostrado na figura [73]. Pela regularidade de distribuição dos pontos (espectro de Laue) conclui-se que nesta região o cristal é monocristalino [36].

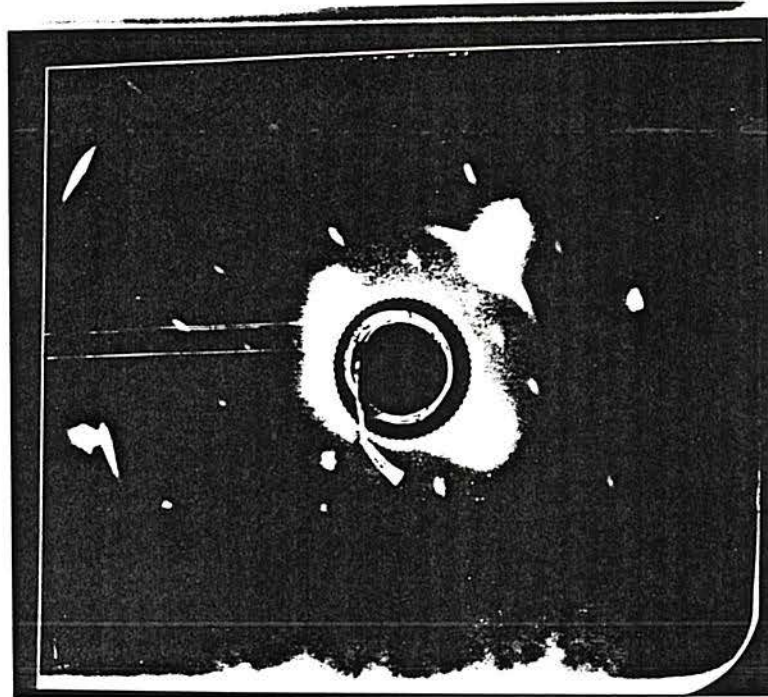


Figura 73: Espectro de Laue indicando a monocristalinidade da região intermediária do cristal nº 30.

O espectro de Laue numa película fotográfica, ao se incidir raios X na direção longitudinal do cristal 25, em duas posições que podem ser visualizadas na figura [55] onde se identificam dois grãos na região intermediária, são mostradas nas figuras [74] e [75].

A figura [74] é a correspondente à da região do grão maior e a [75] à da região do grão menor.

O fato de aparecerem intensos feixes difratados em certas regiões formando o espectro de Laue indica que nesta região o cristal é constituído de dois grandes cristais.

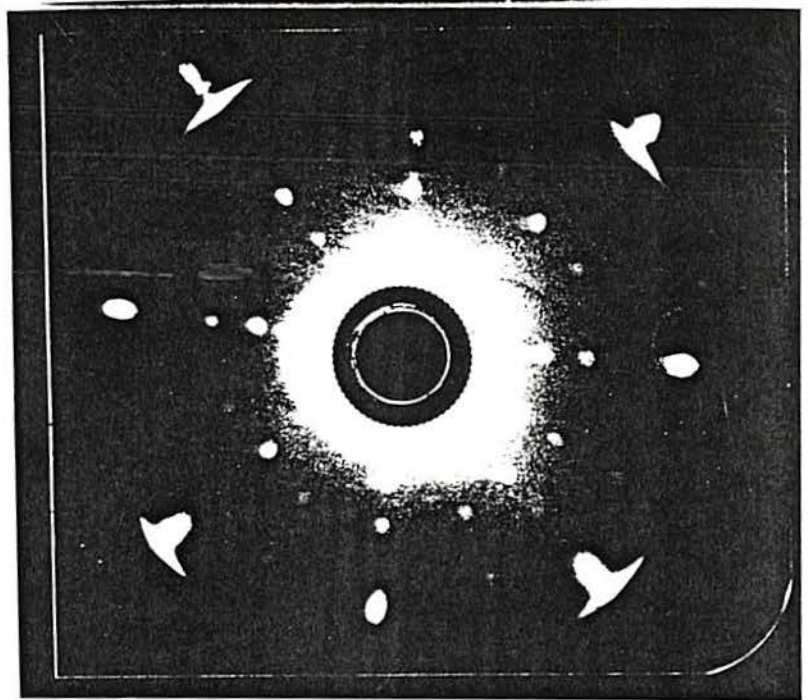


Figura 74: Espectro de Laue indicando a monocristalinidade do grão maior da região intermediária do crist. nº 25.

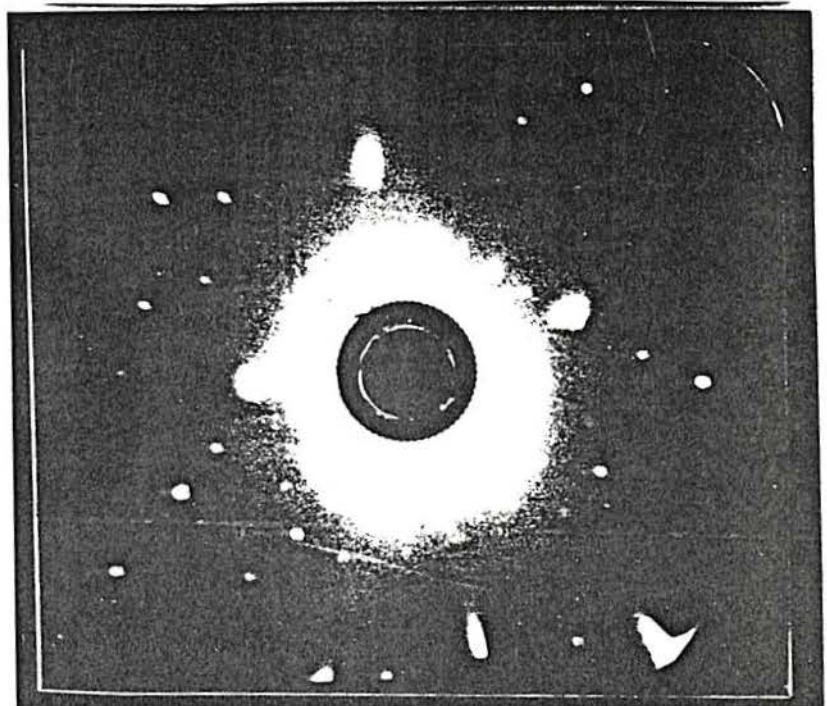


Figura 75: Espectro de Laue indicando a monocristalinidade do grão menor da região intermediária do crist. nº 25.

6 - CONCLUSÕES

- 1 - O aparelho permite crescer monocristais de alumínio com frente de solidificação plana por apresentar uma relação entre o gradiente térmico e a velocidade de solidificação que evita a ocorrência de superesfriamento constitucional.
- 2 - A dupla conicidade do cadinho não mostrou ser mais eficiente do que a simples. O crescimento seletivo ocorreu satisfatoriamente em ambos. A dupla conicidade favorecia a eliminação de cristais no início mas favorecia nucleações adicionais nas regiões de passagem da forma cônica para a cilíndrica e vice-versa. Eventuais nucleações adicionais ocorriam na parede lateral e este número aumentava com o desgaste do cadinho.
- 3 - A purificação através da segregação de impurezas para o final do cristal utilizando várias passagens, associada ao crescimento de monocristais de alumínio em cadinho de grafite, não é recomendada, pois a diferença de dilatação térmica dos dois materiais, em geral, causa danos ao cadinho durante o aquecimento.
- 4 - A atmosfera de argônio aumentou muito o desempenho do aparelho no que se refere ao desgaste do cadinho de grafite. Em atmosfera de argônio um cadinho de grafite pode ser usado repetidas vezes.
- 5 - O quartzo não serve como material de cadinho para crescer cristais de alumínio, pois é muito reativo com o alumínio líquido.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Aprimorar a técnica para garantir, além do crescimento de monocristais, a purificação zonal.
- 2 - Desenvolver um equipamento que atenda as especificações para crescer monocristais de ligas.
- 3 - Produzir peças monocristalinas com formatos irregulares e assimétricos.
- 4 - Descobrir os ângulos convenientes, nos cadinhos de dupla conicidade, para evitar nucleações indesejáveis.

8 - BIBLIOGRAFIA

- 1) CHALMERS, B. *Principles of Solidification*, 2 ed. 1967.
- 2) PFANN, W. G. *Zone Melting*, New York: John Wiley, 1966.
- 3) CHALMERS, B. *Metalurgia Fisica*, 1968.
- 4) KISS, F. J. *Principios de Solidificação*, Honduras: maio/1976.
- 5) TILLER, W. A., JACKSON, K. A., RUTTER, J. W. E CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 428-437, jul/1953.
- 6) EYLON, D. e ROSEN, A. Hydraulic Driving System for a Bridgman Type Furnace. *Journal of Crystal Growth*, n.1, p. 247-248, 1967.
- 7) HOLDEN, A. N. *Trans. Am. Soc. Metals*, v.42, n.319, 1950.
- 8) BRIDGMAN, P. W. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc and Tin. *Proceedings. American Academy of Arts and Sciences*, n.60, p.305, 1925.
- 9) SEYBOLT, A. U. e BURKE, J. E. *Técnicas de Metalurgia Experimental*, México: Editorial Lamusa Wiley, 1969.

- 10) GILMAN, J. J. *The Art and Science of Growing Crystals*, New York: John Wiley, 1963.
- 11) GOODMAN, C. H. L. *Crystal Growth: Theory and Techniques*. New York: Plenum Press, v. 1, 1980.
- 12) NOGGLE, T. S. *Rev. Sci. Instr.*, n.24, p.184, 1953.
- 13) AUST, K. T. e CHALMERS, B. *Can. J. Phys.*, n.36, p.977, 1958.
- 14) MC GRATH, J. T. e CRAIG, C. B. *Can. J. Phys.*, n.40, p.850, 1962.
- 15) YESIN, V. O. e KRALINA, A. A. X-Ray Diffraction Analysis of the Influence of Growth Rate and Orientation on the Degree of Perfection of Aluminium Bicrystals. *Phys. Metal. Metalloved.*, v.4, n.13, p.577-586, 1962.
- 16) PAMPLIM, B. R. *Crystal Growth*, volume 6, 1975.
- 17) JONES, C. L., CAPPER, P. e GOSNEY, J. J. Thermal Modelling of Bridgman Grystal Growth. *Journal of Crystal Growth*, n. 56, p.581-590, 1982.
- 18) LINDROOS, V. e MIEKKOJA, H.M. *J. Instr. Metals*, n.93, p. 513, 1982.
- 19) WASSERMANN, G. *Praktikum der Metallkunde und Werkstoffprüfung*. Berlin: Springer, 1965.

- 20) HOSFORD, W.F., FLEISCHER, R.L. e BACKOFEN, W.A. *Acta Metalográfica*, n.8, p.187, 1960.
- 21) BENZE, F., BÜHLER, S.E. e LÜCKE, K. *Acta Metalográfica*, n.11, p.1179, 1963.
- 22) FLEISCHER, R.L. e CHALMERS, B. *Trans. AIME*, n.212, p.265, 1958.
- 23) MC GRATH, J. T. e CRAIG, G. B. *Trans. AIME*, n.215, p.1022, 1959.
- 24) LARSON, D. J., FU, T. W. e WILCOX, W. R. Rate Change Transients in Bridgman-Stockbarger Growth of MnBi-Bi Eutectic. *Journal of Crystal Growth*, n.57, p.189-193, 1982.
- 25) WILCOX, W. R. e FU, T. W. Programmed and Oscillatory Motion in Bridgman-Stockbarger Growth. *Journal of Crystal Growth*, n.57, p.91-93, 1982.
- 26) OBREIMOW, I. e SCHUBNIKOW, L. Eine Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle. *Zeitschrift für Physik*, p.31-36, 1924.
- 27) PARSEY, J. M. et al. Bridgman-Type Apparatus for the Study of Growth-Property Relationships: Arsenic Vapor Pressure-GaAs Property Relationship. *Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, v.2, n.129, p.388-393.

- 28) STÖBER, F. Künstliche Darstellung grosser, fehlerfreier Kristalle. *Zeitschrift für Kristallographie*, v.61, 1925.
- 29) NIX, F. C. A Vacuum Furnace for the Production of Single Crystals of Metals and Alloys. *Review of Scientific Instruments*, n.9, p.426-427, 1938.
- 30) BUDKE, J. Dumbbell-Shaped Single Crystals of Preselected Orientation. *Review of Scientific Instruments*, n.34, p.815-816, 1963.
- 31) PLASKETT, T. S. et al. The Effect of Growth Orientation on the Crystal Perfection of Horizontal Bridgman Grown GaAs. *Journal of Electrochem. Soc.*, v.1, n.118, p.115-117, 1976.
- 32) CARPENTER, H. C. H. e ELAM, C. F. Crystal Growth and Recrystallization in Metals. *The Journal of the Institute of Metals*, v.2, n.24, p.83-131, 1920.
- 33) CINNAMON, C. A. The Apparatus and Technique for Growing Large Specimens of Single Crystal Zinc. *Review of Scientific Instruments*, n.5, p.187-190, 1934.
- 34) STOCKBARGER, D. C. The Production of Large Crystals of Lithium Fluoride. *Review of Scientific Instruments*, n.7, p.133-135, 1936.
- 35) NAUMANN, R. J. e HERRING, H. W. *Materials Processing in Space: Early Experiments*. Washington: NASA, 1980, 114 p.

- 36) CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed. USA: Addison-Wesley Publishing, 1967, 514 p.
- 37) *MANUAL KANTHAL*, 1971.
- 38) DEDAVID, B. A. e MÜLLER A. Purificação de Alumínio pelo método de fusão zonal horizontal. *Anais do 7º CEBECIMAT*, p.145-149, 1986.
- 39) HEINEMANN C. e MÜLLER A. Obtenção de cristais de Alumínio pelo Método Bridgman. *Anais do Seminário sobre Tecnologia da Indústria do Alumínio*, São Paulo: ABAL/ABM, p.495-505, 1987.
- 40) SCHAAN M., WEINDORFER A. e MÜLLER A. Controle Tiristorizado de forno resistivo de crescimento de cristais. *Anais do 1 Salão de Iniciação Científica da UFRGS*, Porto Alegre: p.39, 1989.
- 41) BARCELLOS S. e MÜLLER A. Purificação de Antimônio por fusão zonal horizontal. *Anais do 8º CEBECIMAT*, p.85-87, 1990.
- 42) DEDAVID B., COSTA E. e MÜLLER A. Crescimento Czochralski de monocristais do semiconductor InSb. *Anais do IBEROMET/CONAMET VI*, v.1, p.417-426, 1990.
- 43) RÜTHER R. e MÜLLER A. Obtenção do óxido B_2O_3 para utilização como encapsulante no crescimento Czochralski de monocristais do semiconductor GaSb. *Anais do 8º CEBECIMAT*, p.774-777, 1990.

- 44) FRANTZ A., ALVES C., DEDAVID B. e MÜLLER A. Otimização do processo de purificação de alumínio por fusão zonal. *Anais do III Salão de Iniciação Científica da UFRGS/PROPEF*, Porto Alegre, 1991.
- 45) BARBOSA L. C. e ARRUDA A. C. F. Segregação horizontal das impurezas no Silício processado pela fusão zonal flutuante. *Anais do 4º CEBECIMAT*, Balneário Camburiú (SC), p.839-849, 1980.
- 46) JUNIOR R. C. e GARCIA A. Simulação do processo de fusão zonal através de compostos orgânicos. *Anais do 5º CEBECIMAT*, Porto Alegre, p.309-320, 1982.
- 47) HEINEMANN C. e MÜLLER A. Crescimento de monocristais de Alumínio pelo Método Bridgman. *Scientia*, São Leopoldo, v.3, n.2, p.99-112, jul/dez-1992.
- 48) TENGOM E., BARBOSA L. C. e GARLIPP W. Projeto e construção de um forno para fusão por zona da prata. *Anais do 3º CEBECIMAT*, Rio de Janeiro, 1978.
- 49) OLIVEIRA C., CARVALHO M. e BRASIL M. Crescimento de Antimoneto de Gálio (GaSb) não dopado pelo Método Czochralski. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, SBF, v.8, n.4, dez/1993.