

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS – PGETEMA**

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL
ASCENDENTE PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS
COLUNARES GROSSEIRAS**

ARTHUR BORTOLIN BESKOW
Engenheiro Mecânico

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2008.



PUCRS

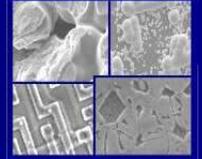
**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL ASCENDENTE
PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS COLUNARES GROSSEIRAS**

ARTHUR BORTOLIN BESKOW

ENGENHEIRO MECÂNICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

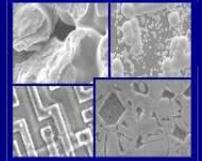
Março, 2008



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL ASCENDENTE PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS COLUNARES GROSSEIRAS

ARTHUR BORTOLIN BESKOW

ENGENHEIRO MECÂNICO

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Edital MCT/CNPq 02/2006 - Universal

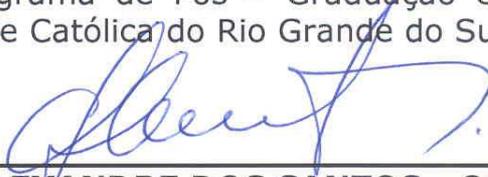
Porto Alegre

Março, 2008

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL
ASCENDENTE PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS
COLUNARES GROSSEIRAS**

CANDIDATO: ARTHUR BORTOLIN BESKOW

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

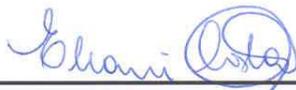


DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. JAIME ÁLVARES SPIM JUNIOR - UFRGS



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA/PUCRS

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O Caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.”

Thomas Edison

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Para a execução desse trabalho tive o apoio e colaboração de inúmeras pessoas as quais presto meus sinceros agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos, pela orientação e dedicação;
- Ao Prof. Dr. José Wagner Maciel Kaehler, ao Prof. Msc. Odilón Francisco Pavón Duarte e a CGTEE, pelo apoio durante esse período;
- À Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Sperb Indrusiak e ao Prof. Dr. Cristiano Vitorino da Silva, pelo apoio e compreensão durante a realização desse trabalho;
- Aos bolsistas de iniciação científica Cleison Luis de Carvalho Webber, Bruno Ávila Farenzena e Vanessa Sanguanini, pela ajuda em laboratório;
- Ao técnico Sérgio Domingos Alegre, pelas contribuições nos procedimentos práticos;
- Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Gestão de Energia – GPGE, em especial: Marcos, Fabio, Marlon, Everton, Alexandre, Barbosa, Lothar, Bibiana, Maicon e Diego, pela força, apoio e pelos momentos de descontração no decorrer desse período;
- Aos meus familiares: meu pai Haridi Arnim Beskow, minha mãe Lurdes Lorena Bortolin Beskow, minha irmã Carolina Bortolin Beskow, meu primo Alex Sandro Bortolin Beskow, pelo apoio constante durante essa jornada;
- Aos meus demais amigos que estiveram presentes e sem os quais não conseguiria chegar até aqui.

Muito obrigado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS.....	18
RESUMO.....	21
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Considerações Iniciais	23
1.2. Considerações Sobre o Silício Multicristalino.....	25
1.3. Objetivos	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1. Solidificação dos Metais Puros.....	28
2.2. Nucleação Homogênea	31
2.3. Nucleação Heterogênea.....	36
2.4. Taxa de Nucleação	38
2.5. Mecanismos de Crescimento da Interface Sólido/Líquido.....	40
2.6. Parâmetros Térmicos na Solidificação	40
2.7. Transferência de Calor na Solidificação	43
2.7.1. Sistemas de Solidificação Unidirecional	46
2.8. Transição Colunar/Equiaxial.....	48
3. LÂMINAS DE SILÍCIO.....	52
3.1. Considerações Sobre a Solidificação do Silício	60
4. MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados e Desenvolvidos	62
4.1.1. Forno Resistivo Tipo Poço.....	63
4.1.2. Forno Tipo Mufla.....	63
4.1.3. Forno de Fusão/Solidificação Unidirecional.....	64
4.1.4. Medidor de Vazão.....	66

4.1.5. Cadinhos de Grafite	66
4.1.6. Lingoteira Confeccionada em Aço Inoxidável AISI 304	66
4.1.7. Termopares Tipo K (Cromel-Alumel)	71
4.1.8. Sistema de Aquisição de Dados	71
4.1.9. Sistema para Obtenção de Silício Multicristalino	72
4.2. Procedimento Experimental para o Zinco e o Alumínio.....	74
4.2.1. Obtenção dos Lingotes de Zinco e Alumínio	75
4.2.2. Levantamento das Curvas de Resfriamento.....	75
4.2.3. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação.....	76
4.2.4. Macroestrutura.....	78
4.2.5. Correlação dos Parâmetros de Solidificação com a Macroestrutura.....	79
4.3. Procedimentos para o Silício.....	80
4.3.1. Obtenção dos Lingotes Solidificados Unidirecionalmente;	80
4.3.2. Análise da Macroestrutura.	81
4.4. Propriedades Térmicas dos Materiais Utilizados.....	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1. Experimentos Preliminares.....	82
5.1.1. Experimentos Iniciais com Zinco e Alumínio.....	82
5.2. Experimentos com Zinco Puro	84
5.2.1. 1º Experimento com Zinco Puro	85
5.2.2. 2º Experimento com Zinco Puro	88
5.2.3. 3º Experimento com Zinco Puro	91
5.2.4. Resumo dos Resultados Obtidos com Zinco Puro.....	93
5.3. Experimentos com Alumínio.....	96
5.3.1. 1º Experimento com Alumínio Puro	96
5.3.2. 2º Experimento com Alumínio Puro	99
5.3.3. 3º Experimento com Alumínio Puro	102
5.3.4. 4º Experimento com Alumínio Puro	105
5.3.5. Resumo dos Resultados Obtidos com Alumínio Puro	108
5.4. Experimentos Com Silício	112
5.4.1. 1º Experimento com Silício Grau Metalúrgico.....	112
5.4.2. 2º Experimento com Silício Grau Metalúrgico.....	114
5.4.3. 3º Experimento com Silício Grau Solar.....	117

5.4.4. Resumo dos Resultados Obtidos com o Silício	118
6. CONCLUSÕES	120
6.1. Conclusões Sobre o Zinco e Alumínio	120
6.2. Conclusões Sobre o Silício.....	121
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
ANEXO I - Desenhos Detalhados do Projeto da Lingoteira	128
ANEXO II – Avaliação Preliminar das Chapas Moldes.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma resumido dos fenômenos que ocorrem durante o processo de solidificação de um metal puro.....	24
Figura 2.1 – Curva de resfriamento de um metal puro a partir do estado líquido com super-aquecimento.....	28
Figura 2.2 – (a) Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro [Garcia, 2001] e (b) formação dos primeiros sólidos no seio do líquido [Ferreira, 1999].....	32
Figura 2.3 – Esboço da evolução da variação total de energia livre com o raio do embrião ou núcleo [Campos Filho, 1978].....	35
Figura 2.4 – Esboço da evolução da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com o super-resfriamento [Garcia, 2001].....	36
Figura 2.5 – Esquemas: (a) Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea [Garcia, 2001] e (b) formação dos primeiros sólidos na presença de um substrato [Campos Filho, 1978].	37
Figura 2.6 – Representação esquemática dos mecanismos de transferência de calor no processo de solidificação [Garcia, 2001].....	44
Figura 2.7 – Modos de transferência de calor atuantes na interface metal/molde [Garcia, 2001].....	45
Figura 2.8 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical ascendente.....	46
Figura 2.9 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical descendente: 1 – Aquisição via computador; 2 – Material refratário isolante; 3 – Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4 – Lingoteira bipartida; 5 – Termopares; 6 – Registrador de dados térmicos; 7 – Câmara de refrigeração; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno. [Goulart, 2005].	47
Figura 2.10 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação horizontal [Goulart, 2005].....	47
Figura 2.11 – Desenho esquemático do dispositivo de solidificação Bridgman.	48

Figura 2.12 – Representação esquemática da transição colunar/equiaxial na macroestrutura de solidificação [Goulart, 2005].	50
Figura 3.1 – (a) Esquema do processo Czochralski e (b) fotografia de um moderno sistema Czochralski [Muller, 2007].	54
Figura 3.2 – Desenho esquemático do processo <i>Float Zone</i> .	55
Figura 3.3 – Fotografia do processo <i>Float Zone</i> . (a) início, (b) crescimento e (c) final. [Ciszek, 2002].	55
Figura 3.4 – Fotografia de uma lâmina de silício multicristalina comercial.	56
Figura 3.5 – Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional e de purificação [Khattak, 2001].	58
Figura 4.1 – Forno resistivo tipo poço (a) fotografia externa e (b) fotografia interna [Lamett, PUCRS].	63
Figura 4.2 – Forno tipo mufla [Lamett, PUCRS].	63
Figura 4.3 – Projeto conceitual do forno de fusão/solidificação unidirecional: (a) desenho completo, (b) câmara quente.	64
Figura 4.4 – Fotografias do forno de fusão/solidificação unidirecional: (a), (b) e (c), fotografias externas e (d) fotografia da câmara quente [Webber, 2007].	65
Figura 4.5 – Cadinho de grafite.	66
Figura 4.6 – Desenho da lingoteira monta: (a) com a chapa molde plana e (b) com a chapa molde cônica.	67
Figura 4.7 – Molde bipartido: (a) desenho e (b) dimensões e posições dos termopares.	68
Figura 4.8 – Desenho da chapa molde com cavidade plana: (a) em corte e (b) esquema com cotas.	68
Figura 4.9 – Fotografias da chapa molde com cavidade plana: (a) vista superior e (b) vista inferior.	69
Figura 4.10 – Desenho da chapa molde com cavidade cônica: (a) em corte e (b) esquema com as cotas.	69
Figura 4.11 – Fotografias da chapa molde com cavidade cônica, (a) vista superior e (b) vista inferior.	70
Figura 4.12 – Desenho, em corte, da base refrigerada com algumas dimensões.	70
Figura 4.13 – Fotografia da base refrigerada: (a) vista superior e (b) vista inferior.	71

Figura 4.14 – Fotografia do sistema de aquisição de dados completo.....	72
Figura 4.15 – Desenho esquemático do sistema para fusão e solidificação unidirecional do silício.	73
Figura 4.16 – Flanges para fechamento do tubo de quartzo: (a) inferior e (b) superior.	73
Figura 4.17 – Fluxograma do procedimento experimental.	74
Figura 4.18 – Gráfico esquemático das curvas de resfriamento de um metal puro durante a solidificação.....	76
Figura 4.19 – Gráfico esquemático da posição dos termopares em função do tempo de solidificação.....	77
Figura 4.20 – Gráfico esquemático da velocidade da frente de solidificação em função da posição.	77
Figura 4.21 – Gráfico esquemático do gradiente térmico a frente da interface de solidificação em função da posição.....	78
Figura 4.22 – Esquema dos cortes que foram realizados para revelar as macroestruturas.	79
Figura 5.1 – (a) Lingoteira montada e (b) Vazamento do zinco na lingoteira.	82
Figura 5.2 – (a) Posicionando a lingoteira em cima do dispositivo de resfriamento a água e (b) sistema de resfriamento a água ligado.	83
Figura 5.3 – (a) Lingote obtido e (b) macroestrutura totalmente colunar, revelada na secção longitudinal no primeiro inicial com zinco.....	83
Figura 5.4 – Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no experimento inicial com alumínio.	84
Figura 5.5 – Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 1º experimento monitorado: lingote de zinco.....	86
Figura 5.6 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 1º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	86
Figura 5.7 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 1º experimento com zinco puro.....	87

Figura 5.8 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 1º experimento com zinco puro.	87
Figura 5.9 – (a) Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 2º experimento monitorado realizado com zinco puro, (b), (c), (d), (e) e (f) macroestrutura das secções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.	89
Figura 5.10 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	89
Figura 5.11 –(a) Tempo final de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	90
Figura 5.12 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	90
Figura 5.13 – (a) Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 3º experimento monitorado realizado com zinco puro, (b), (c), (d), (e) e (f) macroestrutura das secções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36, 54, 75 e 96 mm.	91
Figura 5.14 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	92
Figura 5.15 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	93
Figura 5.16 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.....	93
Figura 5.17 – Variação da taxa de resfriamento em função da distância a partir da interface e posicionamento da TCE.	94
Figura 5.18 – Gráfico da Taxa de resfriamento X diâmetro médio de grão da região colunar para os experimentos realizados com o zinco puro.....	95

Figura 5.19 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	97
Figura 5.20 – Macro estrutura revelada do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.....	98
Figura 5.21 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	99
Figura 5.22 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.....	99
Figura 5.23 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	100
Figura 5.24 – Macro estrutura revelada do 2º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e), (f) e (g) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36, 54 e 75 mm.....	101
Figura 5.25 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	102
Figura 5.26 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro...	102
Figura 5.27 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	103
Figura 5.28 – Macro estrutura revelada do 3º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.....	104
Figura 5.29 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	105

Figura 5.30 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro...	105
Figura 5.31 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	106
Figura 5.32 – Macro estrutura revelada do 4º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.....	107
Figura 5.33 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	108
Figura 5.34 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro...	108
Figura 5.35 – Gráfico da taxa de resfriamento X início TCE.	109
Figura 5.36 – Gráfico da taxa de resfriamento X diâmetro médio de grão da região colunar para os experimentos realizados com o alumínio puro. (a) Com a chapa molde plana e (b) com a chapa molde cônica.	110
Figura 5.37 – Gráfico da taxa de nucleação X super-resfriamento.	111
Figura 5.38 – (a) Fotografia do forno com os dispositivos montados e (b) fotografia inferior da câmara quente.	112
Figura 5.39 – Rampa de aquecimento do forno no 1º experimento com silício grau metalúrgico.....	113
Figura 5.40 – Fotografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 1º experimento.	113
Figura 5.41 – Macrografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 1º experimento – seção longitudinal (ataque químico com HF:HNO ₃ 1:6).	114
Figura 5.42 – Fotografia da montagem do cadinho antes de colocar o tubo de quartzo para a proteção da atmosfera.	115
Figura 5.43 – Gráfico da rampa de aquecimento do forno. 2º experimento com silício.	115

Figura 5.44 – Fotografia do cadinho e do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 2º experimento.	116
Figura 5.45 – Macrografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 2º experimento. (a) seção longitudinal, (b) e (c) seções transversais a 20 e 14 mm de altura respectivamente.	116
Figura 5.46 – Gráfico da rampa de aquecimento do forno. 3º experimento com silício.	117
Figura 5.47 – Fotografia do lingote de silício grau solar obtido no 3º experimento.	118
Figura 5.48 – Macrografia do lingote de silício grau solar obtido no 3º experimento. (a) seção longitudinal e (b) seção transversal a 10 mm de altura.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades termo físicas do silício sólido [Metals HandBook, 1989].	52
Tabela 3.2 – Classificação das lâminas de silício [PVCDROM].	53
Tabela 3.3 – Tabela das principais impurezas do silício grau metalúrgico [Khattak, 2001].	59
Tabela 4.1 – Tabela esquemática do tempo local de solidificação.	76
Tabela 4.2 – Propriedades térmicas dos materiais utilizados nesse trabalho.	81
Tabela 5.1 – Tabela dos dados de solidificação do 1º experimento monitorado realizado com zinco puro.	87
Tabela 5.2 – Tabela dos dados de solidificação do 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.	90
Tabela 5.3 – Tabela dos dados de solidificação do 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.	92
Tabela 5.4 – Resumo dos resultados obtidos com os experimentos com zinco puro.	94
Tabela 5.5 – Tabela dos dados de solidificação do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.	98
Tabela 5.6 – Tabela dos dados de solidificação do segundo experimento com Al.	101
Tabela 5.7 – Tabela dos dados de solidificação do terceiro experimento com Al.	104
Tabela 5.8 – Tabela dos dados de solidificação do 4º experimento completo com alumínio puro.	107
Tabela 5.9 – Resumo dos resultados obtidos com os experimentos com alumínio puro.	109
Tabela 5.10 – Grãos/cm ² nucleados na base do lingote.	111
Tabela 5.11 – Resumo dos experimentos realizados com silício.	118

LISTA DE SÍMBOLOS

Maiúsculas

A	Área	m^2
A_{SL}	Superfície sólido/líquido	m^2
A_{ST}	Superfície sólido/substrato	m^2
C_a	Número de átomos na superfície do substrato	m^{-3}
C_L	Números de átomos/ m^3 no líquido	m^{-3}
D_L	Coeficiente de difusão do líquido	m^2/s
DT	Diferença de temperatura entre termopares	K ou $^{\circ}C$
E	Energia interna da fase	J/m^3
G	Energia livre	J/m^3
G_{TL}	Gradiente térmico local	$^{\circ}C/mm$
G_S e G_L	Energias livres do sólido e do líquido, respectivamente	J/m^3
H	Entalpia	J/m^3
H_S e H_L	Entalpia do sólido e do líquido, respectivamente	J/m^3
$I_{Homogenea}$	Taxa de nucleação homogênea	núcleos/ $m^3 \cdot s$
I_{Het}	Taxa de nucleação heterogênea	núcleos/ $m^3 \cdot s$
L	Calor latente de transformação	J/kg
K	Condutividade térmica	$W/m \cdot K$
P	Posição do termopar	mm
Q	Calor a ser removido	J
S	Entropia	$J/m^3 \cdot K$
S_L e S_S	Entropia do líquido e do sólido, respectivamente	$J/m^3 \cdot K$
\dot{T}	Taxa de resfriamento	$^{\circ}C/mm$
T	Temperatura absoluta	K ou $^{\circ}C$
T_f	Temperatura de fusão	K ou $^{\circ}C$
T_{im}	Temperatura interna do molde	K ou $^{\circ}C$
T_{is}	Temperatura da superfície do metal	K ou $^{\circ}C$
T_N	Temperatura de nucleação	K ou $^{\circ}C$
T_R	Temperatura de super-resfriamento	K ou $^{\circ}C$
$T_{S/L}$	Temperatura de transformação de fase líquido/sólido	K ou $^{\circ}C$

T_V	Temperatura de vazamento	K ou °C
V_{Calota}	Volume da calota esférica	m^3
V_{esfera}	Volume de uma esfera	m^3
V_{ol}	Volume	m^3
V_S	Velocidade da frente de solidificação	m/s

Minúsculas

a	Distância que um átomo no meio líquido deve saltar	m
c_L	Calor específico do metal líquido	J/kg·K
c_p	Calor específico	J/kg·K
dP	Deslocamento da frente de solidificação	mm
dT	Diferença de temperatura entre os extremos do material	K ou °C
dt_{SL}	Tempo em que a frente de solidificação se deslocou	s
dx	Espessura do material	m
h_i	Coeficiente de transferência de calor metal/molde	W/m ² ·K
k	Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$	J/K
m	Massa do material	kg
p	Pressão	Pa
q_N	Fluxo de calor Newtoniano	W/m ²
r	Raio da esfera	m
r_c	Raio crítico	m
t_{SL}	Tempo local de solidificação	s

Letras Gregas

θ	Ângulo de molhamento	grau
ΔG_C	Variação de energia livre crítica	J/m ³
ΔG_{Sup}	Variação de energia livre associada à superfície	J/m ³
ΔG_{SL}	Variação da energia livre por unidade de volume	J/m ³
ΔG_T	Variação da energia livre total	J/m ³
ΔG_{Vol}	Variação de energia livre associada ao volume	J/m ³
ΔS	Variação da entropia	J/m ³ ·K
ΔT_R	Super-resfriamento	K ou °C

ΔT_{Ri}	Super-resfriamento da interface	K ou °C
ΔT_V	Super-aquecimento	K ou °C
ρ	Massa específica	kg/m ³
μ_1	Coeficiente cinético para os metais = 1,0	m/s·K
v	Velocidade média de deslocamento da interface S/L	mm/s
σ_{LT}	Energia superficial líquido/substrato	J/m ²
σ_{SL}	Energia superficial sólido/líquido	J/m ²
σ_{ST}	Energia superficial sólido/substrato	J/m ²

RESUMO

BESKOW, Arthur Bortolin. **Estudo da Solidificação Unidirecional Ascendente para Obtenção de Estruturas Colunares Grosseiras**. Porto Alegre. 2008. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nesse presente trabalho foi desenvolvido uma metodologia de fusão e solidificação unidirecional ascendente para a obtenção de lingotes, de metais puros, com macroestrutura colunar grosseira e que possa ser aplicada na produção de lingotes de silício multicristalinos para a indústria fotovoltaica. Visando gerar as condições necessárias para a obtenção da macroestrutura desejada, a metodologia baseia-se no monitoramento e controle de parâmetros térmicos tais como: velocidade de solidificação, gradiente térmico e taxa de resfriamento, e na correlação desses parâmetros com a macroestrutura. Para o desenvolvimento do trabalho foi projetado um forno de fusão e solidificação unidirecional ascendente com sistema de aquecimento resistivo capaz de atingir temperatura de 1650 °C. Também foi construída uma lingoteira, para trabalhar com os metais zinco e alumínio, de aço inoxidável com 180 mm de comprimento por 51 mm de diâmetro com duas configurações de sistema de resfriamento capaz de gerar variações nos parâmetros térmicos. Para trabalhar com silício foi utilizado cadinho de quartzo e um sistema para atmosfera de proteção também construído em quartzo. Com os resultados obtidos foi possível observar que a taxa de resfriamento tem uma importante correlação com a macroestrutura bruta obtida no processo de solidificação unidirecional ascendente. Os lingotes de zinco e alumínio apresentam TCE bastante evidente e as taxas de resfriamentos que ocasionaram essa transição foram da ordem de 0,0035 à 0,0049 °C/s para o Zn e 0,013 à 0,028 °C/s para o Al. Das análises dos parâmetros de solidificação e correlação com a macroestrutura, foram determinadas as expressões do tipo: $\dot{T} = \text{constante} \cdot T_G^{\text{expoente}}$. No forno foi possível fundir e solidificar silício “*in-situ*”.

Palavras chaves: Solidificação Unidirecional, Parâmetros Térmicos de Solidificação, Transição Colunar/Equiaxial, Fusão e Solidificação de Silício Multicristalino.

ABSTRACT

BESKOW, Arthur Bortolin. **Study of Unidirectional Upward Solidification to Obtain Ingots with Large Columnar Grain Size.** Porto Alegre. 2008. Dissertation. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In the current work a methodology of melting and upward unidirectional solidification to obtain ingots of the pure metals with large columnar macrostructure was developed. Its purpose is to be applied on production of multicrystalline silicon ingots to photovoltaic industry. In order to obtain the desired macrostructure, this methodology is based on monitoring and controlling the thermal parameters such as: growth rate, thermal gradient and cooling rate, further at the correlation between these parameters with macrostructure. To develop this work, it was projected an upward unidirectional furnace with resistive heat elements capable of operate until 1650 °C. Also, a chill system was built in stainless steel, 180 mm length by 51 mm diameter, to cast zinc and aluminum pure metals, with two configurations of the cooled chill to promote different thermal parameters. To work with silicon it was used a quartz crucible and a quartz tube chamber to protect the melting with an argon atmosphere. With the experimental results it is possible to observe that the cooling rate has an important correlation with the as-cast macrostructure in the upward unidirectional solidification. The zinc and aluminum ingots presented an evident CET (columnar-to-equiaxed transition) and the cooling rates were about 0.0035 to 0.0049 °C/s for zinc and 0.013 to 0.028 °C/s for aluminum. Related to thermal parameters analysis and correlation with macrostructure were obtained expressions in the form $\dot{T} = \text{constante} \cdot T_G^{\text{expoente}}$. Into the furnace was possible to melt and to solidify in situ silicon.

Keywords: Directional Solidification; Thermal Parameters of Solidification, Columnar/Equiaxial transition, Fusion/Solidification Polycrystalline Silicon.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Os processos de obtenção de materiais metálicos por intermédio da fusão e solidificação estão presentes nos mais diversos produtos que estão ao nosso redor, sendo esse um dos métodos de fabricação mais antigos. Os primeiros indícios do uso desse processo estão entre 5000 e 3000 a.C. Uma peça metálica fabricada por intermédio da solidificação terá suas características e propriedades mecânicas fortemente influenciadas pelas condições em que ela foi solidificada. Dessa maneira torna-se fundamental o controle dos parâmetros térmicos da solidificação. Com o controle desses parâmetros pode-se alterar as características da macro e microestrutura das peças tendo a possibilidade de obtenção de metais multicristalinos com grãos muito refinados até materiais monocristalinos e, dessa maneira, controlar diversas propriedades das mesmas [Garcia, 2001].

O processo de solidificação é um fenômeno de transformação de fase que acontece devido à troca de calor. Há algum tempo o interesse pela solidificação não é mais apenas da engenharia de materiais e metalúrgica, sendo também estudado por outras ciências aplicadas, pois, para o conhecimento da teoria da solidificação, se agregam fundamentos de mecânica, química, física, eletrônica, matemática aplicada, etc.

A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final. Para metais de alto grau de pureza, as características vão depender diretamente do tamanho de grão, da forma e distribuição das porosidades formadas. Todos esses aspectos, macro e microestruturais, dependem fortemente das condições de solidificação, desde o início do processo, com o metal líquido, até a peça final solidificada. A Figura 1.1 mostra um diagrama do processo

de solidificação para um metal puro e os principais parâmetros de influência na formação da estrutura bruta do material sólido.

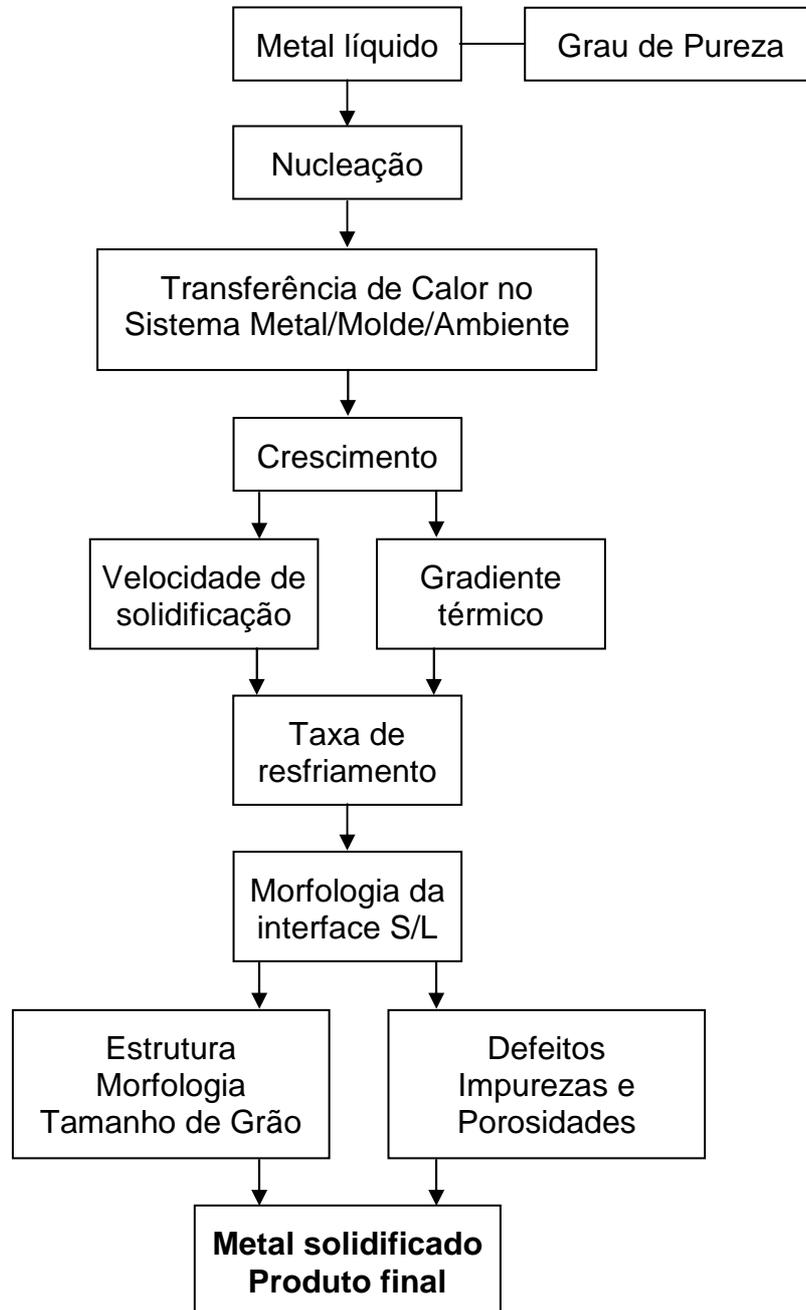


Figura 1.1 – Fluxograma resumido dos fenômenos que ocorrem durante o processo de solidificação de um metal puro.

A temperatura em que o metal líquido se encontra e o grau de pureza são as primeiras variáveis de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas dentro do molde. O molde, por sua vez, além de conferir a forma da

peça final, tem como função extrair calor do metal líquido para que ele possa solidificar. Dependendo da capacidade de absorção de calor pelo molde, o processo se desenvolverá com maior ou menor velocidade, com influência direta na taxa de resfriamento da peça. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição de impurezas e defeitos que dependerão do grau de pureza do metal líquido, tendo como consequência o movimento das espécies associado à transferência de calor. Essa conjunção de transferência de massa e calor irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e arranjo da estrutura. Para o caso dos metais puros, a componente transferência de massa é minimizada devido à ausência de soluto [Garcia, 2001].

1.2. Considerações Sobre o Silício Multicristalino

Tradicionalmente células solares de maior eficiência são fabricadas com silício monocristalino. A fabricação de silício por processos de solidificação controlada, onde o resultado são lingotes multicristalinos, vem se tornando viável devido ao baixo custo de produção quando comparado com a produção de silício monocristalino por processos como o *Czochaski* ou o *Float Zone* [Fujiwara, 2006].

O motivo de ter a maior preferência pela utilização de lâminas de silício monocristalinas é devido a um processo químico que é utilizado para gerar, nas superfícies das células, textura na forma piramidal ou tetraédrica, dessa forma, aumentando a absorção dos fótons. Esse processo é facilitado quando se tem uma única orientação cristalográfica e previamente definida [Restrepo, 1976]. Quando se trabalha com lâminas de silício multicristalinas são necessárias técnicas mais apuradas para criar a textura da superfície e mesmo assim, ainda não atinge a eficiência obtida em monocristais, porém o custo de fabricação é bastante inferior [Fujiwara, 2006]. Esse fato vem ocasionando uma elevada demanda de lingotes de silício multicristalino, o que acarreta na escassez desse material no mercado.

Fujiwara e colaboradores desenvolveram uma técnica para fabricação de lingotes de SiGe por um processo de crescimento unidirecional vertical de grãos colunares, onde os lingotes finais possuíam 70 mm de diâmetro por 30 mm de altura e grão colunares orientados da base até o topo. Nessa técnica, o metal fundido foi levado a uma temperatura de 1177 °C em uma atmosfera de argônio. O resfriamento foi realizado na parte inferior do cadinho de sílica com uma taxa de resfriamento que

garantiu que a frente de solidificação deslocasse a uma velocidade de 0,2 mm/min e os gradientes térmicos não ultrapassassem 20 °C/mm [Fujiwara, 2005].

Hashio e grupo apresentaram uma técnica de solidificação unidirecional ascendente para a produção de lingotes multicristalinos de InAs relacionando a rejeição de soluto com os gradientes térmicos presentes no metal líquido. Os gradientes estudados foram na faixa de 4 a 6 °C/mm e a velocidade de crescimento de 37,2 mm/min. Os lingotes possuíam 32 mm de diâmetro e até 120 mm de comprimento. O molde foi construído com nitreto de boro e ficava dentro de uma ampola de quartzo submetida a vácuo [Hashio, 1998].

Com o objetivo de baixar o custo de produção de silício multicristalino grau solar, Khattak et al. [2001] desenvolveram uma técnica onde adaptaram em um forno, originalmente projetado para produção de silício multicristalino, todo um sistema de refino para, em uma única operação, purificar e produzir lingotes com as características desejáveis partindo de silício grau metalúrgico. Entre as alterações feitas estão uma lança que injeta gases diretamente dentro do metal líquido, gerando reações com a maior parte das impurezas para volatilizá-las, e um sistema para a solidificação unidirecional ascendente com velocidade de deslocamento da frente de solidificação controlada a ponto de segregar as impurezas que não reagem com os gases.

1.3. Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é, através do estudo de solidificação unidirecional ascendente de metais puros como o zinco e o alumínio, desenvolver uma metodologia para produção de lingotes de silício multicristalino com grãos colunares grosseiros que possa ser aplicada na produção de lingotes para a indústria de células solares.

Para a realização dos experimentos foi necessário o projeto e a construção de um forno de fusão e solidificação unidirecional, com aquecimento resistivo, possuindo aberturas na parte superior e na parte inferior da câmara quente para possibilitar o acesso dos acessórios e termopares para o monitoramento dos parâmetros térmicos, e facilitar a montagem de todos os sistemas. Também foram projetadas duas configurações de lingoteiras, alterando o formato da câmara de

resfriamento para avaliar as influências do perfil de extração de calor e da taxa de resfriamento.

A temperatura de fusão do silício é de 1414 °C, temperatura essa muito elevada e que necessita de uma série de precauções e cuidados que dificultam o trabalho. Devido a esse fato, para realizar o estudo de solidificação, iniciou-se o trabalho com metais com ponto de fusão mais baixo, primeiro o zinco e posteriormente o alumínio. Esses metais possuem temperatura de fusão de 419 °C e 660 °C respectivamente, e, além das temperaturas de fusão mais baixa, outro motivo que ocasionou a escolha desses dois metais é o fato deles possuírem difusividade térmica bastante distintas, sendo a do zinco muito baixa e a do alumínio bastante elevada, enquanto a do silício é intermediária aos dois.

A macroestrutura bruta de fusão depende diretamente dos parâmetros de solidificação tais como: velocidades de solidificação, gradientes térmicos e taxas de resfriamento. Durante a realização dos estudos com zinco e alumínio, esses parâmetros térmicos foram monitorados e correlacionados com a macroestrutura, podendo assim, realizar uma avaliação prévia das influências desses parâmetros e pré-determinar os experimentos para o silício.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solidificação dos Metais Puros

Uma substância pura a uma determinada temperatura T_f pode existir, em condições de equilíbrio termodinâmico, tanto na forma sólida cristalina quanto na forma líquida. Essa temperatura é definida e conhecida como ponto de fusão da substância e é o único ponto em que os dois estados podem coexistir em equilíbrio. Acima dessa temperatura o material é líquido e abaixo é sólido e, geralmente, cristalino (Figura 2.1).

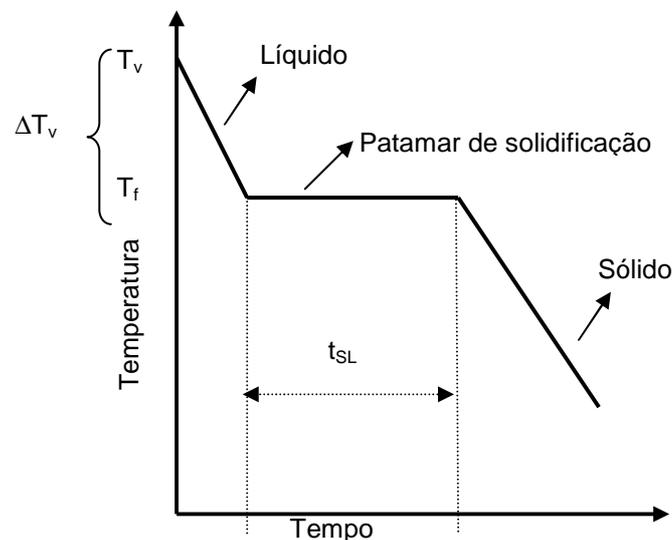


Figura 2.1 – Curva de resfriamento de um metal puro a partir do estado líquido com superaquecimento.

A solidificação dos metais pode ser dividida em duas etapas:

- Nucleação ou embriogênese: que pode ser homogênea ou heterogênea;
- Crescimento: que pode apresentar interface sólido/líquido difusa (rugosa) ou facetada (plana).

O ponto ou temperatura de fusão também pode ser definido como a temperatura na qual a energia livre das duas fases é igual, ou seja, nessa temperatura tanto o líquido quanto o sólido possuem a mesma energia ou capacidade de realizar trabalho:

$$G_L = G_S \quad (2.1)$$

onde: G_L e G_S são respectivamente as energias livres do líquido e do sólido [J/m^3].

A energia livre de uma fase pode ser definida pela seguinte expressão:

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V_{ol} \quad (2.2)$$

onde: G = Energia livre [J/m^3];

E = Energia interna da fase [J/m^3],

T = Temperatura absoluta [K],

S = Entropia [$\text{J/m}^3 \cdot \text{K}$],

p = Pressão [Pa],

V_{ol} = Volume [m^3].

A entalpia (H) de uma fase pode ser definida por:

$$H = E + p \cdot V_{ol} \quad (2.3)$$

onde: H = Entalpia [J/m^3].

e substituindo na Equação (2.2) tem-se:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.4)$$

Na temperatura de fusão (T_f), a energia livre do líquido se iguala à do sólido, logo:

$$H_L - T_L \cdot S_L = H_S - T_S \cdot S_S \quad (2.5)$$

e como a variação da entalpia corresponde ao calor latente de mudança de fase, tem-se:

$$H_L - H_S = L \cdot \rho \quad (2.6)$$

e:

$$\Delta S = \frac{L}{T_f} \cdot \rho \quad (2.7)$$

onde: L = calor latente de transformação [J/kg],

ΔS = variação da entropia [J/m³.K].

A Equação (2.7) mostra que a variação em entropia (ordenação) que ocorre pela transformação de um líquido em sólido pode ser quantificada pela relação entre o calor latente (L) e a temperatura de fusão (T_f). Tendo em vista que a diferença de estrutura cristalina e, conseqüentemente, a diferença em ordenação de um sólido em relação a outro são muito menores que aquela existente entre um sólido e um líquido, a variação em entropia (ΔS) não deve ser fortemente dependente da estrutura cristalina do sólido por ocasião da transformação líquido/sólido. Resultados experimentais demonstraram que o valor de T_f é proporcional a L para uma determinada estrutura cristalina, variando pouco de uma estrutura a outra. As estruturas metálicas, cúbicas de faces centradas (cfc), cúbicas de corpo centrado (ccc) e hexagonal compacta (hc) apresentam pontos de fusão elevados em relação a seu calor latente quando comparadas à estruturas que apresentam ligação covalente. Essa diferença é atribuída à probabilidade muito menor de um átomo alcançar uma posição em que possa satisfazer uma ligação direcional específica de uma estrutura covalente, comparada com a maior flexibilidade de ligação da estrutura metálica [Garcia, 2001].

• **Super-aquecimento**

Em muitos casos práticos de solidificação, para que o líquido possa adquirir completamente a forma e características que se deseja dar ao sólido, é necessário que o vazamento desse líquido ocorra em uma temperatura superior àquela que dá início à transformação líquido/sólido. Isto é feito para que o líquido possa escoar e preencher completamente os contornos geométricos da peça e comece o processo de solidificação no momento certo. Essa diferença de temperatura de vazamento e de fusão/solidificação denomina-se super-aquecimento, sendo determinado por:

$$\Delta T_V = T_V - T_f \quad (2.8)$$

onde: ΔT_V = Super-aquecimento [K],

T_V = Temperatura de vazamento [K],

T_f = Temperatura de fusão [K].

Com a presença do super-aquecimento, a quantidade de calor que deve ser extraída do líquido engloba o calor sensível e o calor latente de transformação sólido/líquido, ou seja:

$$Q = m \cdot c_L (T_V - T_f) + m \cdot L \quad (2.9)$$

onde: Q = Calor a ser removido [J],

m = Massa do material [kg],

c_L = Calor específico do metal líquido [J/kg K].

• Super-resfriamento

Embora se saiba que, em condições de resfriamento em equilíbrio termodinâmico, o líquido inicia a transformação em sólido quando atinge a temperatura de fusão, observa-se na prática a existência da fase líquida em temperaturas inferiores a T_f devido ao resfriamento fora das condições de equilíbrio. A essa diferença de temperatura se dá o nome de super-resfriamento, ou seja:

$$\Delta T_R = T_f - T_R \quad (2.10)$$

onde: ΔT_R = Super-resfriamento [K],

T_R = Temperatura de super-resfriamento [K].

Quando um líquido atinge a temperatura T_R , esse se encontra super-resfriado, mas uma vez iniciada a transformação em sólido, a temperatura do líquido remanescente atinge rapidamente a temperatura de fusão em função do calor latente liberado. Quando a quantidade de líquido analisada for pequena, o calor liberado pode não ser suficiente para conduzir a temperatura de volta ao ponto de fusão, ocorrendo toda a solidificação em uma temperatura abaixo da de fusão.

2.2. Nucleação Homogênea

Na solidificação, a nucleação, que é o surgimento de uma nova fase a partir de outra, é a formação de partículas de sólido envolvidas pelo material líquido. O favorecimento da ocorrência da nucleação depende dos aspectos termodinâmicos e das condições cinéticas da transformação. Quando o sólido é formado dentro do

próprio líquido sem que haja a interferência ou contribuição energética de elementos ou agentes estranhos ao sistema metal líquido / metal sólido, diz-se que a nucleação é homogênea [Garcia, 2001]. Para os metais pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, embriões da fase sólida, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão. Esses embriões não são estáveis e podem continuar instáveis mesmo ligeiramente abaixo do ponto de fusão.

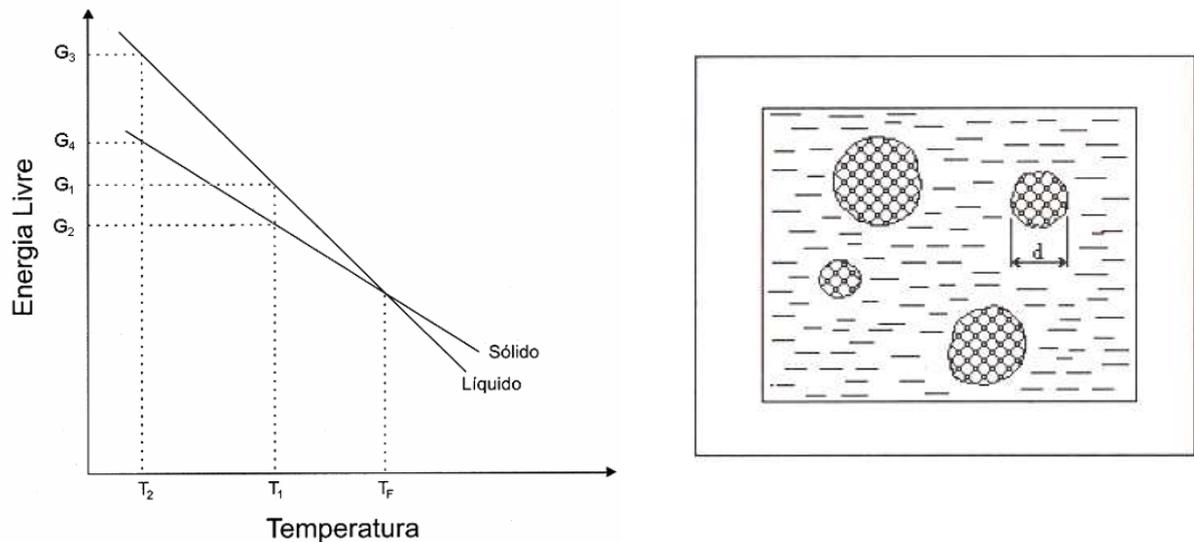


Figura 2.2 – (a) Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro [Garcia, 2001] e (b) formação dos primeiros sólidos no seio do líquido [Ferreira, 1999].

Termodinamicamente só existe uma única temperatura na qual uma substância pura líquida pode coexistir com essa mesma substância sólida. Nessa temperatura as energias livres das duas fases são iguais, conforme Figura 2.2. Abaixo da temperatura de fusão, T_f , o sólido é a fase estável, pois apresenta menor energia livre. A uma temperatura abaixo de T_f , há um decréscimo na energia livre por conta da transformação de um determinado volume de líquido em sólido. Quanto menor essa temperatura, maior o grau de super-resfriamento ΔT_R e maior será a força motriz da transformação líquido/sólido, implicando em uma alta taxa de nucleação.

Devido à energia livre refletir a transformação ocorrida no volume do material, quando um agrupamento de átomos arranja-se com ordenação cristalina para a formação de um embrião, forma-se também uma superfície que o separa do líquido desordenado. Associada a essa superfície existe uma energia livre positiva, o que conduz a um aumento dessa energia à medida que essa superfície cresce. O embrião só sobreviverá se a energia livre total diminuir. Essa condição sugere que a

nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que representa a menor relação superfície/volume, ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião. Nessas condições, a variação da energia livre total, ΔG_T , será dada por:

$$\Delta G_T = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Sup} \quad (2.11)$$

onde: ΔG_T = Variação de energia livre total [J/m³],

ΔG_{Vol} = Variação de energia livre associada ao volume [J/m³],

ΔG_{Sup} = Variação de energia livre associada à superfície [J/m³].

A variação de energia livre associada ao volume, (ΔG_{Vol}), para uma esfera de raio r é dada por:

$$\Delta G_{Vol} = \Delta G_{S/L} V_{esfera} \quad (2.12)$$

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (G_S - G_L) \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot [(H_S - T_f \cdot S_S) - (H_L - T_f \cdot S_L)] \quad (2.14)$$

onde: r = Raio da esfera [m],

G_S = Energia livre por unidade de volume do sólido [J/m³],

G_L = Energia livre por unidade de volume do líquido [J/m³].

Por similaridade com a Equação (2.4), a ΔG_{Vol} fica:

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot [(H_S - H_L) - T_f \cdot (S_S - S_L)] \quad (2.15)$$

onde: T_f = temperatura de transformação de fase líquido/sólido [K].

Substituindo as Equações (2.6) e (2.7) na Equação (2.15), chega-se em:

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot [(-\rho \cdot L) + T \cdot (-\Delta S)] \quad (2.16)$$

$$\Delta G_{Vol} = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot L \cdot \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (2.17)$$

e, finalmente:

$$\Delta G_{Vol} = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot L \cdot \frac{\Delta T}{T_f} \quad (2.18)$$

onde: ρ = Massa específica [kg/m³].

Com a formação da partícula sólida, estabelece-se uma interface sólido/líquido e, conseqüentemente, uma energia associada a essa interface. A variação de energia livre associada à superfície, ΔG_{Sup} , para o caso da geometria esférica, é dada por:

$$\Delta G_{Sup} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{SL} \quad (2.19)$$

onde: σ_{SL} = Energia superficial sólido/líquido [J/m²].

A variação total na energia livre, em razão da formação de uma partícula esférica sólida de raio r , pode ser quantificada pela soma dos dois termos, ΔG_{Sup} , ou seja:

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot L \cdot \frac{\Delta T_R}{T_f} + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{SL} \quad (2.20)$$

Os dois termos da Equação (2.20), bem como a variação total da energia livre ΔG , são mostrados na Figura 2.3 em função do raio da partícula, r . Como o valor de σ_{SL} é sempre positivo e como, com o crescimento do embrião, a superfície cresce também, o ΔG_{Sup} cresce positivamente com o r . Por outro lado, ΔG_{Vol} depende de ΔT e é negativo para valores positivos do super-resfriamento. A soma dessas duas componentes de energia conduz a uma curva resultante que passa por um valor máximo (ΔG_C) que pode ser entendido como a energia de ativação que precisa ser alcançada para formar um núcleo estável de raio crítico (r_c). Esse ponto é determinado através de:

$$\frac{\delta(\Delta G)}{\delta r} = 0 \quad (2.21)$$

OU:

$$-\frac{4 \cdot \pi \cdot \Delta T_R \cdot G}{T_f} \cdot r_C^2 + 8 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL} \cdot r_C = 0 \quad (2.22)$$

O que permite a determinação do raio crítico do núcleo, que fica:

$$r_C = \frac{2 \cdot \sigma_{SL} \cdot T_f}{\rho \cdot L \cdot \Delta T_R} \quad (2.23)$$

e o valor máximo de ΔG pode ser determinado por:

$$\Delta G_C = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot (\rho \cdot L \cdot \Delta T_R)^2} \quad (2.24)$$

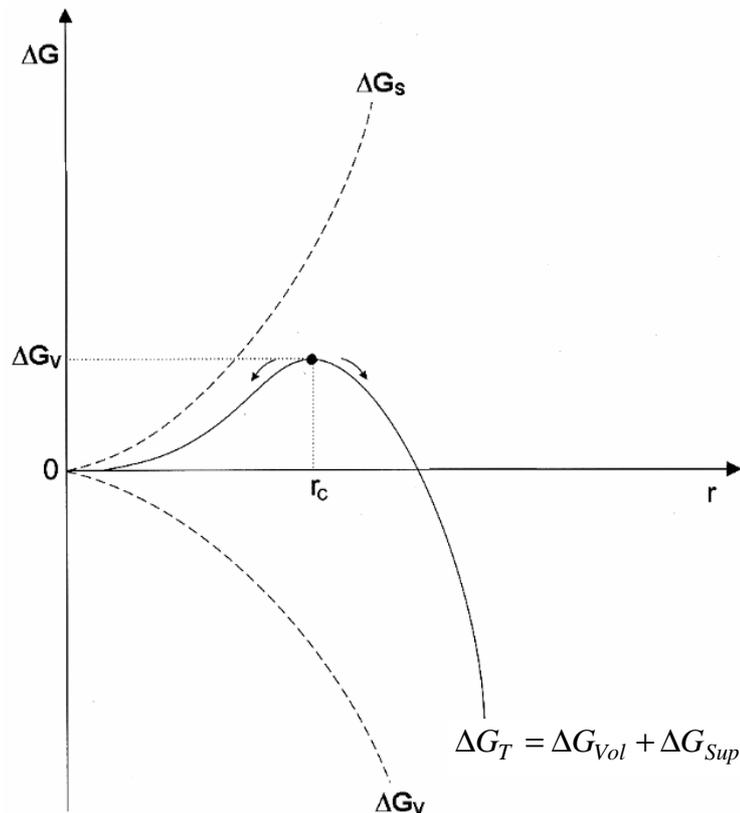


Figura 2.3 – Esboço da evolução da variação total de energia livre com o raio do embrião ou núcleo [Campos Filho, 1978].

Partículas que atingem um raio $r > r_C$ constituem-se em núcleos estáveis que têm condições de crescer dentro da fase líquida, enquanto aquelas com $r < r_C$ são diluídas no líquido. As Equações (2.23) e (2.24) demonstram claramente a dependência de r_C e ΔG_C do super-resfriamento (ΔT_R). Na vizinhança do ponto de fusão, o raio do núcleo crítico tende a infinito à medida que ΔT_R aproxima-se de zero, e conseqüentemente não há um decréscimo na energia livre de volume suficiente para compensar o aumento em energia livre por conta da parcela superficial. Por outro lado, à medida que aumenta o super-resfriamento, ocorre um maior estímulo à nucleação refletido em diminuição de r_C e ΔG_C . A Figura 2.4 ilustra essa dependência.

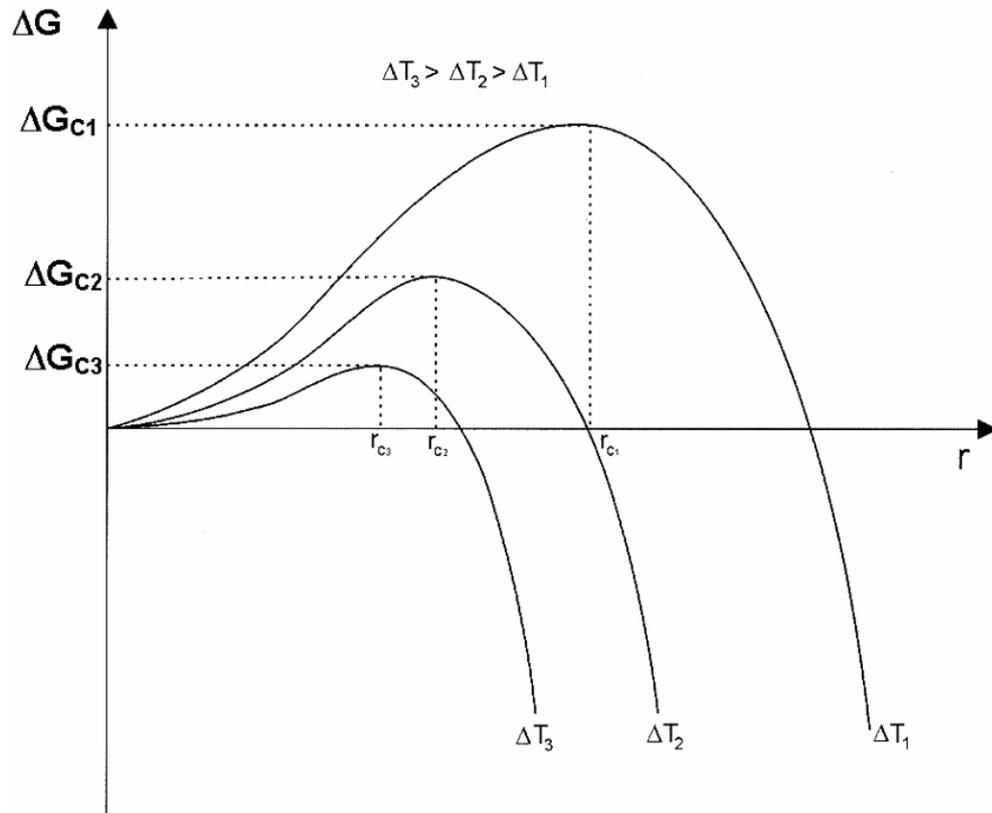


Figura 2.4 – Esboço da evolução da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com o super-resfriamento [Garcia, 2001].

2.3. Nucleação Heterogênea

A formação de um núcleo de tamanho crítico pode sofrer uma ação catalisadora por meio da presença de agentes estranhos ao sistema, denominados substratos, cuja energia de superfície (tensão superficial) participa do jogo energético da sobrevivência do embrião sob a forma de núcleo sólido [Campos Filho, 1978]. Os agentes catalisadores da nucleação podem ser as paredes de molde, uma película de óxido na superfície do líquido, partículas sólidas em suspensão no líquido ou elementos e compostos inseridos propositalmente. Nessas condições, a nucleação tem início exatamente na superfície dessas partículas estranhas ao sistema na forma de uma calota esférica e é denominada de nucleação heterogênea, conforme esquema da Figura 2.5. Esses agentes atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação, o que se traduz pelos valores de super-resfriamento máximo observados na prática, que, em geral, vão além de uns poucos graus abaixo do ponto de fusão, com exceção dos casos de formação de estruturas vítreas.

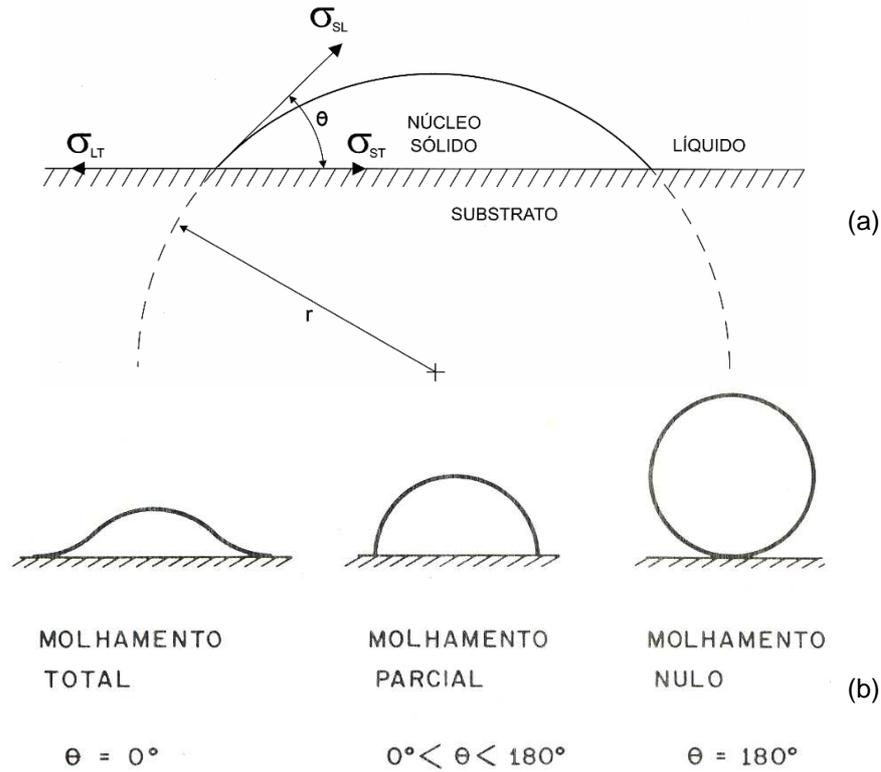


Figura 2.5 – Esquemas: (a) Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea [Garcia, 2001] e (b) formação dos primeiros sólidos na presença de um substrato [Campos Filho, 1978].

Considerando-se que o núcleo surge na forma de uma calota esférica sobre um substrato plano (Figura 2.5) a estabilidade do núcleo exige o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as três superfícies em contato (substrato – T, sólido – S, líquido – L) em função do ângulo de molhamento (θ), ou:

$$\sigma_{SL} \cdot \cos \theta = \sigma_{LT} - \sigma_{ST} \quad (2.25)$$

onde: σ_{SL} = Energia superficial sólido/líquido [J/m^2],

σ_{LT} = Energia superficial líquido/substrato [J/m^2],

σ_{ST} = Energia superficial sólido/substrato [J/m^2],

θ = Ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre embrião e substrato [$^\circ$].

Adotando um procedimento semelhante ao utilizado no tratamento da nucleação homogênea, é determinada a variação total da energia livre, ΔG_T , através de:

$$\Delta G_T = G_{Sup} + G_{Vol} \quad (2.26)$$

onde:

$$G_{Sup} = A_{SL} \cdot \sigma_{ST} + A_{ST} \cdot (\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) \quad (2.27)$$

$$G_{Vol} = \Delta G_{SL} \cdot V_{Calota} \quad (2.28)$$

$$G_{Vol} = \left(\rho \cdot L \cdot \frac{\Delta T_R}{T_f} \right) \cdot V_{Calota} \quad (2.29)$$

resultando em:

$$\Delta G_T = A_{SL} \cdot \sigma_{ST} + A_{ST} \cdot (\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) + \Delta G_{SL} \cdot V_{Calota} \quad (2.30)$$

onde: A_{SL} = Superfície sólido/líquido = $2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - \cos \theta)$ [m²],

A_{ST} = Superfície sólido/substrato = $\pi \cdot r^2 \cdot (1 - \cos^2 \theta)$ [m²],

V_{Calota} = Volume da calota esférica = $\frac{1}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$ [m³],

ΔG_{SL} = Variação da energia livre por unidade de volume = $\rho \cdot L \cdot \frac{\Delta T_R}{T_f}$ [J/m³].

Inserindo essas relações acima na Equação (2.30) e derivando ΔG_T em relação ao raio, chega-se a uma expressão para o raio crítico do núcleo sólido idêntica à obtida para o caso de nucleação homogênea, ou seja:

$$r_C = \frac{2 \cdot \sigma_{SL} \cdot T_f}{L \cdot \Delta T_R} \quad (2.31)$$

e substituindo-se esse valor na Equação (2.30), tem-se a variação crítica da energia livre, ΔG_C , para a nucleação heterogênea, ou seja:

$$\Delta G_C = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot (\rho \cdot L \cdot \Delta T_R)^2} \left[\frac{1}{4} \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta) \right] \quad (2.32)$$

2.4. Taxa de Nucleação

A taxa de nucleação é a intensidade com que se formam os núcleos sólidos no meio da fase líquida. A formulação teórica para a taxa de nucleação homogênea baseia-se na teoria proposta para a condensação de gotas de líquido a partir do vapor e da teoria de nucleação apresentada anteriormente. Uma equação

equivalente à derivada por Tuttnbull e Fisher pode ser escrita na forma [Garcia, 2001]:

$$I_{Homogenea} = \left(\frac{D_L}{a^2} \right) \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot r_C^2}{a^2} \right) \cdot C_L \cdot \exp \left(- \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot (\rho \cdot L)^2 \cdot \Delta T_R^2 \cdot k \cdot T_N} \right) \quad (2.33)$$

onde: $I_{Homogenea}$ = Taxa de nucleação homogênea [núcleos/m³s],

a = Distância que um átomo no meio líquido deve saltar para agregar-se ao embrião sólido [m],

C_L = Número de átomos/m³ no líquido [m⁻³],

D_L = Coeficiente de difusão do líquido [m²/s],

k = Constante de Boltzmann = 1,38.10⁻²³ J/K,

T_N = Temperatura de nucleação ($T_f - \Delta T_R$) [K].

Para os metais, os valores típicos que podem ser assumidos são:

$C_L \cong 10^{28}$ m⁻³,

$D_L \cong 10^{-9}$ m²/s,

$a \cong 0,3 \cdot 10^{-9}$ m.

logo:

$$I_{Homogenea} \cong 10^{40} \cdot \exp \left(- \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot (\rho \cdot L)^2 \cdot \Delta T_R^2 \cdot k \cdot T_N} \right) \quad (2.34)$$

Para o caso da nucleação heterogênea (I_{Het}), no caso particular de metais, pode-se expressar a taxa de nucleação de uma forma análoga à Equação (2.34), porém, em lugar de utilizar o número de átomos no líquido (C_L), utiliza-se o número de átomos na superfície do substrato por unidade de volume de líquido (C_a), que é aproximadamente 10²⁰ m⁻³, logo:

$$I_{Het} \cong 10^{30} \cdot \exp \left[\left(- \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{SL}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot (\rho \cdot L)^2 \cdot \Delta T_R^2 \cdot k \cdot T_N} \right) \cdot f(\theta) \right] \quad (2.35)$$

onde: I_{Het} = Taxa de nucleação heterogênea [núcleos/m³s].

A diferença mais significativa entre a Equação (2.34) e a (2.35) está no fator $f(\theta)$, que atua como um redutor na energia livre em função do ângulo de contato. É importante notar que a taxa de nucleação depende da área superficial total dos núcleos presentes, uma vez que C_a é diretamente proporcional a essa quantidade [Garcia, 2001].

Quanto menor for $\theta \rightarrow$ melhor molhamento, maior I_{Het} .

Quanto maior a rugosidade \rightarrow melhor molhamento, maior I_{Het} .

2.5. Mecanismos de Crescimento da Interface Sólido/Líquido

Com o núcleo sólido formado, passa-se a uma fase de crescimento que depende da facilidade que os átomos encontram para se ligar na interface de crescimento. Pode-se destacar dois tipos de interface sólido/líquido:

- Interface difusa: é quando a transição ocorre ao longo de uma série de camadas atômicas, à qual se dá o nome de interface difusa ou rugosa;
- Interface facetada: caracteriza-se pela separação entre a fase sólida e a fase líquida por meio de uma faixa abrupta, nítida e plana em nível atômico [Campos Filho, 1978].

Na interface difusa, a ordenação atômica cresce à medida que se aproxima da camada na qual todos os átomos se encontram em suas posições apropriadas no reticulado e que todo o calor latente tenha sido liberado. Na interface lisa admite-se esquematicamente que a transição líquido/sólido ocorra em uma única camada atômica, embora na realidade da solidificação essa transição ocorra provavelmente em uma faixa de algumas poucas camadas atômicas.

A velocidade com que a interface sólido/líquido avança pode ser correlacionada com diversos tipos de mecanismos de avanço. Para o crescimento conhecido com normal, a interface avança por meio da adição aleatória de átomos. A velocidade média de crescimento (v) é relacionada com o super-resfriamento da interface (ΔT_{Ri}) por meio de uma expressão do tipo:

$$v = \mu_1 \Delta T_{Ri} \quad (2.36)$$

onde: μ_1 = Coeficiente cinético da ordem de $1 \text{ m/s}\cdot\text{K}$ para os metais [Campos Filho, 1978; Garcia, 2001].

2.6. Parâmetros Térmicos na Solidificação

Nos processos de solidificação, as características mecânicas da peça vão ser fortemente influenciadas pela macroestrutura de solidificação que pode ser correlacionada com os parâmetros térmicos de solidificação que são: a velocidade

de solidificação (V_s), os gradientes térmicos existentes no metal líquido (G_{TL}) e as taxas de resfriamento (\dot{T}).

A determinação desses parâmetros através de métodos numéricos é consideravelmente complexa devido, principalmente, à contínua geração de calor latente na interface sólido/líquido e pelo movimento dessa fronteira, o que torna o problema não linear. Além disso, existem as complicações ocasionadas pela interface metal/molde, onde surge uma resistência à transferência de calor [Santos, 1997, Rocha, 2003A, 2003B; Sá, 2004]. São comumente utilizados métodos experimentais para determinar esses parâmetros e, conseqüentemente, desenvolver e aferir modelos matemáticos para representar o mais fielmente possível a realidade. Porém, apesar dos experimentos resumirem-se na medição da temperatura em diferentes pontos durante o processo de solidificação, há algumas limitações técnicas, principalmente para metais com alto ponto de fusão.

Na solidificação em regime estacionário, os valores de V_s e G_{TL} são controlados independentemente e condições operacionais artificiais podem ser reproduzidas para estabilizar a interface planar. Por outro lado, em condições transitórias de extração de calor, esses parâmetros térmicos são interdependentes, ou seja, não podem ser controlados e variam continuamente ao longo do processo [da Silva, 2006].

• **Velocidade de solidificação:**

A velocidade de solidificação refere-se ao deslocamento da interface sólido/líquido com relação ao tempo. Na obtenção experimental da função $P=f(t_{SL})$, em um processo de solidificação unidirecional, a velocidade do deslocamento da interface sólido/líquido é determinada através da derivada dessa função, Equação (2.37). Ao longo do processo de solidificação transiente ocorre a diminuição de V_s para as posições mais afastadas da superfície de extração de calor. Tal fato pode ser explicado em função do crescente aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação [da Silva, 2006].

$$V_s = \frac{dP}{dt_{SL}} \quad (2.37)$$

onde: V_s = Velocidade da frente de solidificação [mm/s],

dP = Deslocamento da frente de solidificação [mm],

dt_{SL} = Intervalo de tempo em que a frente de solidificação se deslocou [s].

• **Gradientes Térmicos:**

O gradiente térmico de solidificação é a diferença de temperatura que existe entre a interface já solidificada e o metal líquido logo a frente dessa interface. Em processos de solidificação unidirecional a existência de elevados gradientes térmicos favorece a formação de grão colunares [Garcia, 2001]. Sua determinação experimental pode ser feita através da diferença de temperatura, entre dois determinados pontos, relacionada com a distância desses pontos, de acordo com a Equação (2.38). Assim como na velocidade, os gradientes térmicos na frente de solidificação vão reduzindo para posições mais afastadas da superfície de extração de calor.

$$G_{TL} = \frac{dT}{dP} = V_S \frac{L\rho}{K} \quad (2.38)$$

onde: G_{TL} = Gradiente térmico local [°C/mm],

dT = Variação de temperatura [°C],

dP = Diferença de posição [mm],

K = Condutividade térmica [W/m.K].

• **Taxas de resfriamento:**

A taxa de solidificação remete a diminuição da temperatura em função do tempo, ou seja, quanto calor está sendo extraído da peça em um determinado instante do processo de solidificação. Ela pode ser determinada pelo produto da velocidade de solidificação com o gradiente térmico local, Equação (2.39) [Garcia, 2001].

$$\dot{T} = V_S \cdot G_{TL} = V_S^2 \frac{L \cdot \rho}{K} \quad (2.39)$$

onde: \dot{T} = Taxa de resfriamento [°C/s].

Essa expressão permite calcular as taxas de resfriamento no instante de solidificação para cada posição P a partir da superfície da peça [Garcia, 2001].

2.7. Transferência de Calor na Solidificação

Sempre que existe uma diferença de temperatura em um meio, ou em meios diferentes, ocorre, necessariamente, transferência de calor [Incropera, 2003]. Existem três modos de transferência que são: condução, convecção e radiação. No contexto da solidificação dos metais, a condução é o mecanismo pelo qual o calor é transferido internamente a um meio estacionário, molde ou metal submetido à solidificação, que pode estar sólido ou líquido. A convecção é a transferência de calor que irá ocorrer entre uma superfície e um fluido em movimento quando eles se encontram em temperaturas diferentes. Está relacionada com a perda de calor da superfície externa do molde ao meio ambiente, com a superfície do metal exposta ao ambiente e com as correntes convectivas surgidas no metal líquido devido à tendência de equalização da temperatura do metal líquido. Toda superfície a uma temperatura finita emite energia na forma de ondas eletromagnéticas, assim, sem a necessidade de um meio material ou na presença de um meio não opaco que se interponha entre duas superfícies a diferentes temperaturas, existe transferência de calor por radiação. No processo de solidificação, a radiação está relacionada com a perda de calor do molde para o ambiente ou então do metal ao ambiente quando o mesmo encontra-se exposto.

O mecanismo de solidificação de metais pode ser considerado como um processo de transferência de calor em regime transitório. A transformação líquido/sólido é acompanhada por liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as fases líquida e sólida. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema metal/molde e a determinação da cinética de solidificação [Rocha, 2003C].

Para ilustrar esse processo, a Figura 2.6 apresenta os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação:

- condução e convecção no metal líquido;
- condução do metal sólido;
- transferência Newtoniana na interface metal/molde;
- condução no molde;
- condução, convecção e radiação térmica na interface molde/ambiente

[Goulart, 2005].

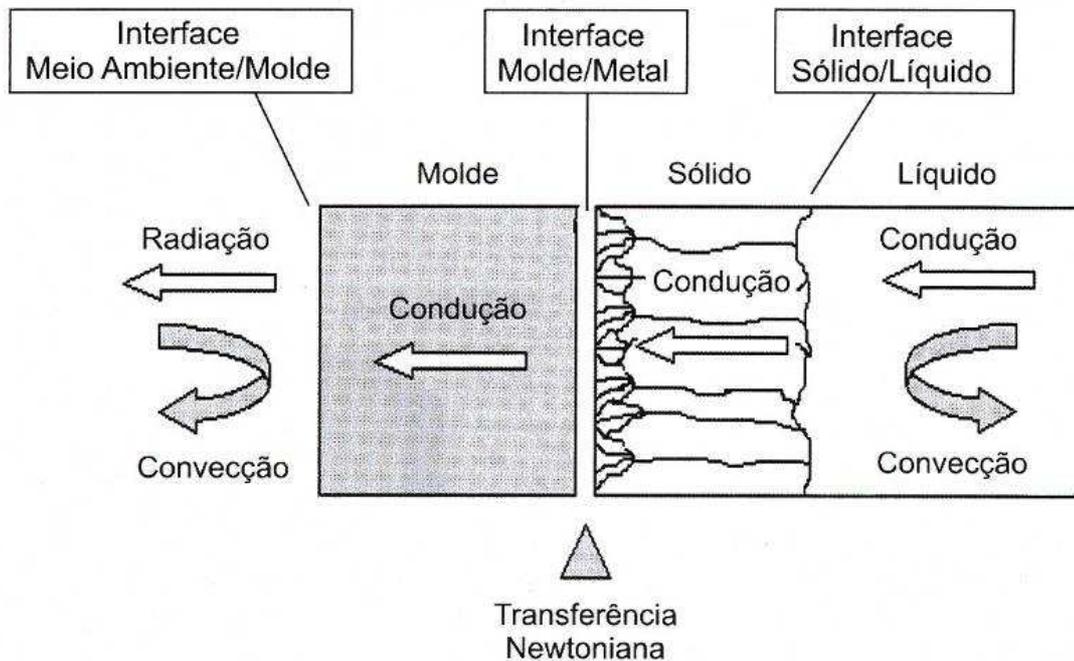


Figura 2.6 – Representação esquemática dos mecanismos de transferência de calor no processo de solidificação [Garcia, 2001].

• **Transferência Newtoniana**

No processo de solidificação dos metais é necessário um molde que, além de conferir o formato desejado para o sólido, deverá extrair calor do líquido superaquecido e o calor liberado na transformação líquido/sólido. Quando o metal encontra-se no molde ou lingoteira, está em contato com as paredes desses recipientes e, nessa interface metal/molde, haverá uma resistência ao fluxo de calor durante a solidificação [Prasanna Kumar, 1991]. Essa resistência é decorrente de vários fatores, dentre eles:

- molhabilidade incompleta, devido à afinidade físico-química entre material do molde e metal líquido não ser perfeita;
- rugosidade interna do molde que acaba gerando pontos de contato intercalado com pontos de não contato;
- utilização de lubrificante para facilitar a desmoldagem;
- contração proveniente da solidificação após a formação de uma certa camada solidificada (nos metais que se contraem), provocando um aumento na separação física entre o metal sólido e o molde.

Nessas condições, a transferência de calor na interface metal/molde se dá por condução pelos pontos de contato e através dos gases aprisionados pelos espaços

criados, e também por convecção e radiação entre as duas superfícies separadas, conforme esquema da Figura 2.7 [Garcia, 2001].

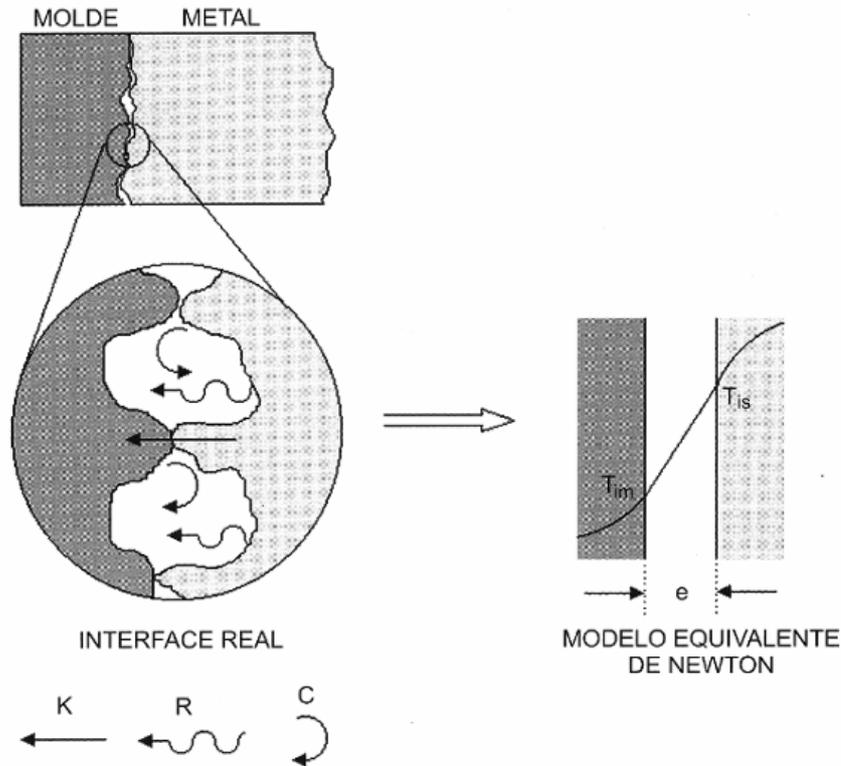


Figura 2.7 – Modos de transferência de calor atuantes na interface metal/molde [Garcia, 2001].

Para simplificar o processo, Newton admitiu que essas superfícies são perfeitamente planas e separadas por um gás gerando o modelo equivalente de Newton. Nessas condições, o fluxo de calor do material para o molde, nessa interface será dado por:

$$q_N = h_i(T_{is} - T_{im}) \quad (2.40)$$

onde: q_N = Fluxo de calor Newtoniano [W/m^2],

h_i = Coeficiente de transferência de calor metal/molde [$W/m^2 \cdot K$],

T_{is} e T_{im} = Temperatura interna da superfície do metal e do molde respectivamente [K].

Para alguns casos, o coeficiente de transferência de calor h_i pode ser relativamente fácil de determinar experimentalmente ainda mais quando comparados com a dificuldade de determiná-lo através de modelos numéricos próprios para solidificação, pois não se sabe exatamente as condições de contorno [Davies, 1980; Browne, 2001].

2.7.1. Sistemas de Solidificação Unidirecional

Para o estudo da solidificação unidirecional, os tipos de dispositivos mais simples encontrados na bibliografia são: solidificação unidirecional ascendente, solidificação unidirecional descendente e solidificação unidirecional horizontal.

• *Molde para Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente*

Nessa configuração, representada na Figura 2.8, o metal fundido encontra-se dentro de um molde, porém o sistema de resfriamento encontra-se na base.

Uma característica importante nesse sistema é o fato de que a solidificação ocorre no sentido contrário à ação da gravidade, o que favorece o contato entre o metal e a base do molde, implicando em valores de h_i maiores e aproximadamente constante durante toda a solidificação.

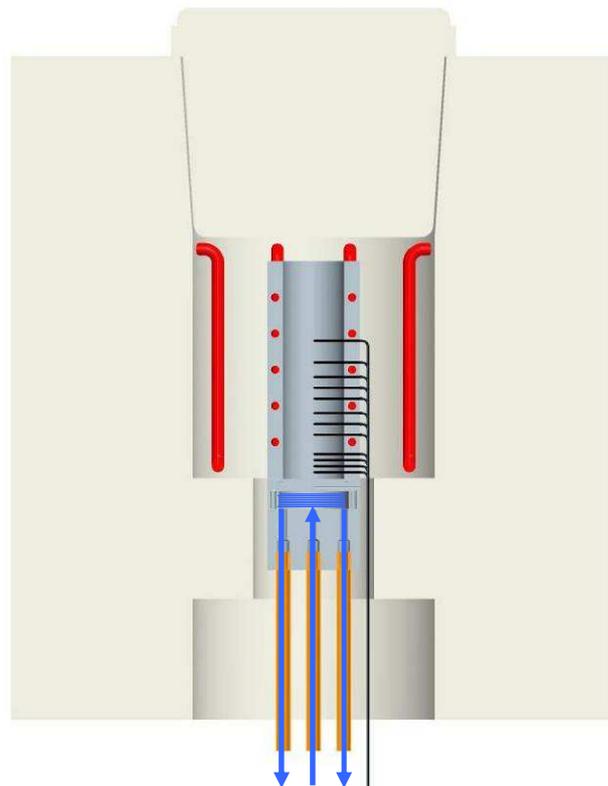


Figura 2.8 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical ascendente.

• *Molde para Solidificação Unidirecional Vertical Descendente*

Nessa configuração, representada na Figura 2.9, o metal fundido encontra-se dentro de um molde e o processo de solidificação se dá através da tampa do molde, que possui um sistema de resfriamento que, em geral, utiliza água como fluido de transporte de calor.

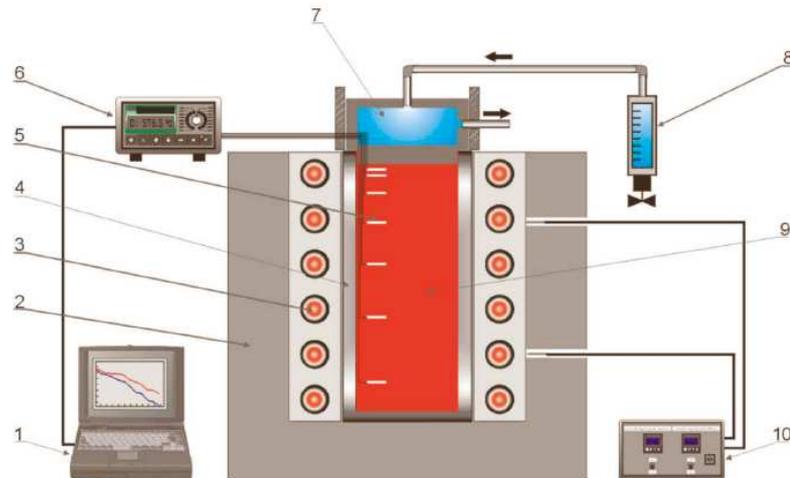


Figura 2.9 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação vertical descendente: 1 – Aquisição via computador; 2 – Material refratário isolante; 3 – Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4 – Lingoteira bipartida; 5 – Termopares; 6 – Registrador de dados térmicos; 7 – Câmara de refrigeração; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno. [Goulart, 2005].

A grande desvantagem do sistema é que, à medida que o metal solidifica aumenta a resistência da passagem de calor no sistema de resfriamento, pois o metal sólido tende a se afastar do sistema de resfriamento, implicando em altos valores de h_i no início do processo de solidificação, diminuindo drasticamente após a formação da casca sólida.

• **Molde para Solidificação Unidirecional Horizontal**

Nessa configuração, representada na Figura 2.10, a lingoteira é isolada termicamente tendo em apenas uma das paredes o sistema de extração de calor que, em geral, é feito por um bloco metálico.

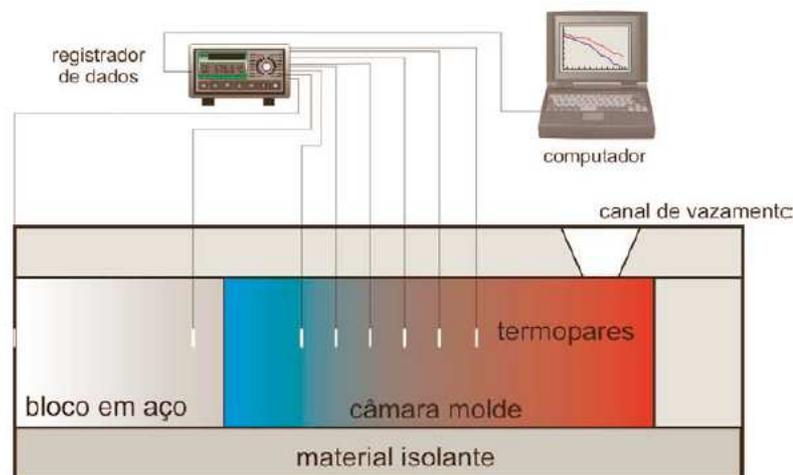


Figura 2.10 – Representação esquemática de um dispositivo de solidificação horizontal [Goulart, 2005].

Nesse presente trabalho utilizou-se o sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente.

Além desses dispositivos mencionados, um método mais complexo que é bastante utilizado para solidificação direcional é o Bridgman. Esse método foi desenvolvido por P.W. Bridgman em 1925 e consiste na passagem lenta do metal fundido por um forte gradiente de temperatura, conforme ilustrado na Figura 2.11. O metal líquido normalmente encontra-se dentro de uma ampola de quartzo selada e submetida a vácuo. O forno é mantido com um gradiente de temperatura constante onde há uma estreita região que é chamada de região de solidificação. Acima dessa região a temperatura é superior ao ponto de fusão do metal e abaixo dessa região é inferior ao ponto de fusão do material [Paiva, 2003].

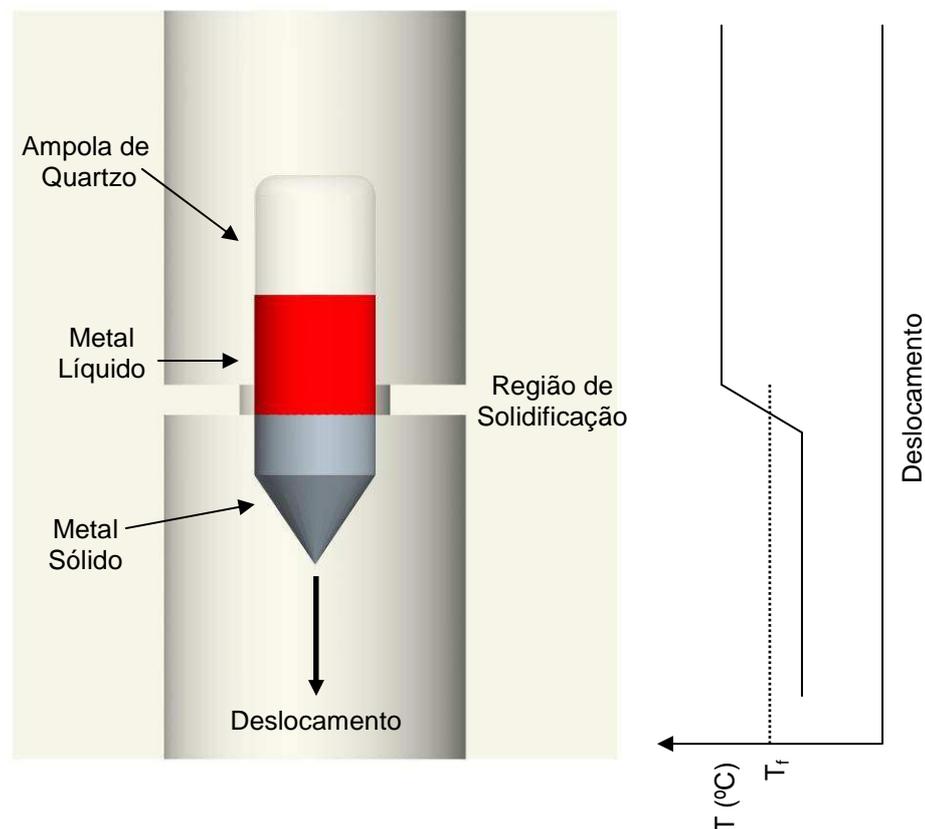


Figura 2.11 – Desenho esquemático do dispositivo de solidificação Bridgman.

2.8. Transição Colunar/Equiaxial

Em peças fabricadas por processo de fundição, a macroestrutura pode apresentar três zonas distintas: coquilhada, colunar e equiaxial central, dependendo das variáveis térmicas de solidificação.

- Zona coquilhada: Os grãos nucleiam e crescem sobre as paredes do molde, e serão tão mais notáveis quanto maior for o contato térmico na interface metal/molde, menor for a temperatura do molde e menor for a temperatura de vazamento do metal líquido.

- Zona colunar: Os grãos colunares desenvolvem-se a partir dos grãos coquilhados, por meio de crescimento seletivo e preferencial. Os grãos colunares apresentam seus principais eixos cristalográficos paralelos à direção do fluxo de extração de calor e mostram uma orientação marcadamente preferencial de crescimento. O comprimento relativo da zona colunar depende muito do super-aquecimento e da composição química [Campos Filho, 1978].

- Zona equiaxial central: A formação da zona equiaxial central é favorecida quando o líquido no interior da peça torna-se super-resfriado tanto por efeito térmico quanto constitucional e, isso ocorrendo, qualquer embrião sólido formado pode crescer aleatoriamente, bloqueando o crescimento dos grãos colunares [Garcia, 2001].

Dependendo das variáveis térmicas de solidificação, nos processos de solidificação unidirecional, é comum ocorrer o surgimento das macroestruturas colunares e equiaxiais, formando uma zona de transição que é chamada de Zona de Transição Colunar/Equiaxial (TCE), Figura 2.12. Essa forma estrutural mista só acontece se for possível a nucleação e crescimento de grãos equiaxiais à frente da interface de crescimento colunar, provocando uma transição nessa região.

Os grãos equiaxiais crescem de forma competitiva com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente colunar. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

A determinação da região em que ocorre a TCE é importante para o planejamento do processo de fabricação e para que se possa projetar as propriedades mecânicas do produto [Golulart, 2005].

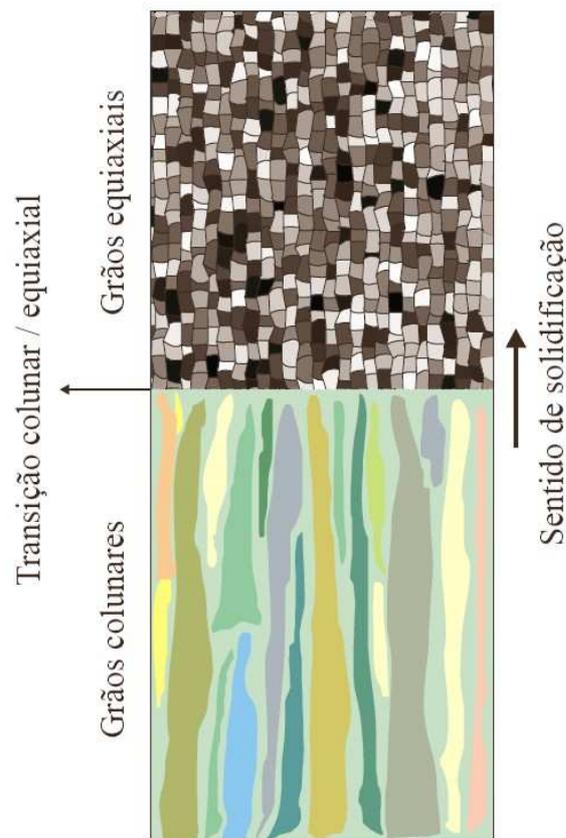


Figura 2.12 – Representação esquemática da transição colunar/equiaxial na macroestrutura de solidificação [Goulart, 2005].

Alguns dos fatores que influenciam no TCE, encontrados na literatura, são:

- Super-aquecimento: quando não impede completamente a formação de zona equiaxial, pode retardar a TCE, aumentando, dessa forma, o comprimento relativo da zona colunar. O pré-aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- A capacidade de transferência de calor na interface metal/molde (h_i): valores de h_i mais elevados (maior troca térmica) influenciam no retardamento da TCE;
- A velocidade de solidificação: quanto maior for a velocidade de solidificação, mais favorável será o crescimento colunar;
- O gradiente térmico: quanto maior for o gradiente térmico, mais favorável será o crescimento colunar;
- Taxas de resfriamento: taxas de resfriamento elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- Convecção do metal líquido, natural ou forçado: quanto maior a convecção mais favorável é a formação da estrutura equiaxial;

- Tamanho do molde: quanto maior a secção transversal mais favorável é a formação da estrutura equiaxial.

Siqueira et al. [2002] realizaram uma série de experimentos com ligas de Al-Cu e Sn-Pb para correlacionar a posição da transição colunar/equiaxial com os parâmetros térmicos: coeficiente de transferência de calor, velocidade de solidificação, gradientes térmicos e taxa de resfriamento. Entre as conclusões que chegaram, relataram que a região colunar será tanto maior quanto maior foi a taxa de resfriamento e maior for o gradiente térmico no banho e, além disso, também concluíram que a taxa crítica onde ocorre a transição depende exclusivamente do sistema de ligas usadas. Para as ligas Al-Cu, a taxa crítica é de 0,2 °C/s, e para as ligas de Sn-Pb é de 0,01 °C/s.

Canté et al. [2007] analisaram experimentalmente a transição colunar/equiaxial para ligas de alumínio-níquel e alumínio-estanho utilizando um sistema de solidificação unidirecional ascendente, com extração de calor na base e as demais paredes do molde isoladas termicamente, obtendo lingotes com 50 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento. Em seu estudo, o principal parâmetro térmico ajustado foi a taxa de extração de calor que foi determinada entre 0,16 °C/s e 0,31 °C/s. Em seus resultados obteve a TCE entre 60 e 90 mm de altura de acordo com as variações nas ligas.

3. LÂMINAS DE SILÍCIO

Por volta de 1839 foram feitas as primeiras descobertas sobre a existência do efeito fotovoltaico, porém somente por volta da década de 1930, com estudos a respeito das características do silício, que se descobriu suas propriedades favoráveis para a utilização em células fotovoltaicas. Apenas em 1954 Chapin, D.M., Fuller, C.S. e Pearson, G.L. desenvolveram a primeira célula solar moderna [PVCDROM].

O silício é um semicondutor de baixa condutividade elétrica que possui rede cristalina cúbica do diamante, contendo oito átomos por célula, pertencente ao grupo quatro da Tabela Periódica e tem quatro elétrons de valência disponíveis para fazer ligações covalentes. Apesar de sua baixa condutividade elétrica, quando adicionado elementos dopantes como o Boro ou o Fósforo, pode mudar drasticamente o seu comportamento, pois esses elementos ao se ligarem com o silício criam uma lacuna que pode ser preenchido por elétrons ou deixam um elétron livre e, dessa forma, tornando o silício um condutor. Algumas das propriedades termo físicas do silício encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades termo físicas do silício sólido [Metals HandBook, 1989].

Propriedades do silício sólido	
Temperatura de Solidificação (°C)	1414
Temperatura de Ebulição (°C)	3538
ρ (kg/m³)	2330
c_p (J/kg°C)	712
k (W/m°C)	148
Entalpia de Fusão (kJ/mol)	50,55
Entalpia de Vaporização (kJ/mol)	384,22

A grande barreira para o desenvolvimento das células solares era a dificuldade de obtenção de lâminas de silício com a qualidade necessária, sendo o principal problema conseguir purificar o lingote fundido [PVCDROM]. Outra característica que dificultava era a necessidade de um monocristal para obter células solares de maior eficiência, pois os contornos de grão representam barreiras para a passagem de corrente [Green, 1982; Card, 1976]. Hoje diversos tipos de lâminas de silício podem ser utilizadas, umas com mais eficiência que outras. Os tipos de lâminas de silício que são utilizados hoje são listados na Tabela 3.2, bem como o processo de fabricação da mesma [PVCDROM].

Tabela 3.2 – Classificação das lâminas de silício [PVCDROM].

Descrição	Tamanho de Grão	Técnica de produção
Monocristalino	Um único grão	Czochralski e <i>Float Zone</i>
Multicristalino	de 1 mm a 100 mm	Fundição e solidificação em cadinhos
Policristalino	de 1 μ m a 1 mm	Deposição química de vapor
Microcristalino	menor que 1 μ m	Deposição por plasma

Os métodos mais conhecidos para a produção de lâminas de silício são o Czochralski e o *Float Zone*.

- **Czochralski:**

Essa técnica foi inventada em 1918 por Jan Czochralski e em 1950 foi adaptada por G. K. Teal e J. B. Little para a produção de lingotes de Silício. Esse método tem como princípio de funcionamento a inserção de uma “semente” (pequeno pedaço de silício monocristalino) na superfície do metal líquido de forma a gerar condições para cristalização e, com um rígido controle, a semente passa a ser puxada verticalmente para cima com movimentos rotacionais sob o eixo vertical, de acordo com esquema apresentado na Figura 3.1.

Atualmente essa técnica possibilita produzir lingotes de 300 mm de diâmetro com mais de 300 kg [Müller, 2007].

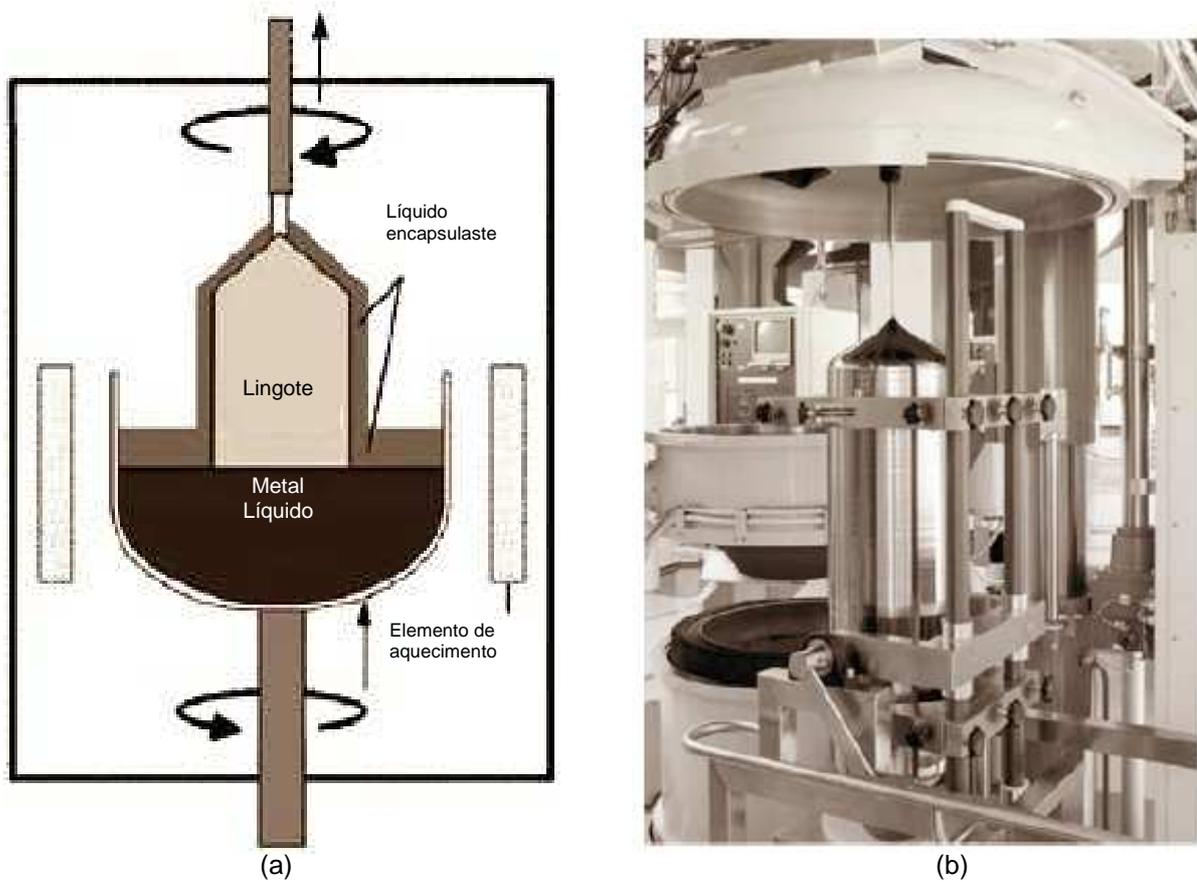


Figura 3.1 – (a) Esquema do processo Czochralski e (b) fotografia de um moderno sistema Czochralski [Muller, 2007].

• **Float Zone:**

Esse método para produção de monocristais é muito utilizado como alternativa do método Czochralski. Ele consiste na passagem de um lingote multicristalino por um forno que ocasiona a fusão apenas de uma pequena região do lingote que, a medida que vai passando pela zona de fusão, é submetida a cristalização de acordo com a orientação de uma “semente” monocristalina de acordo com o esquema da Figura 3.2 e as fotografias da Figura 3.3 [PVCDROM].

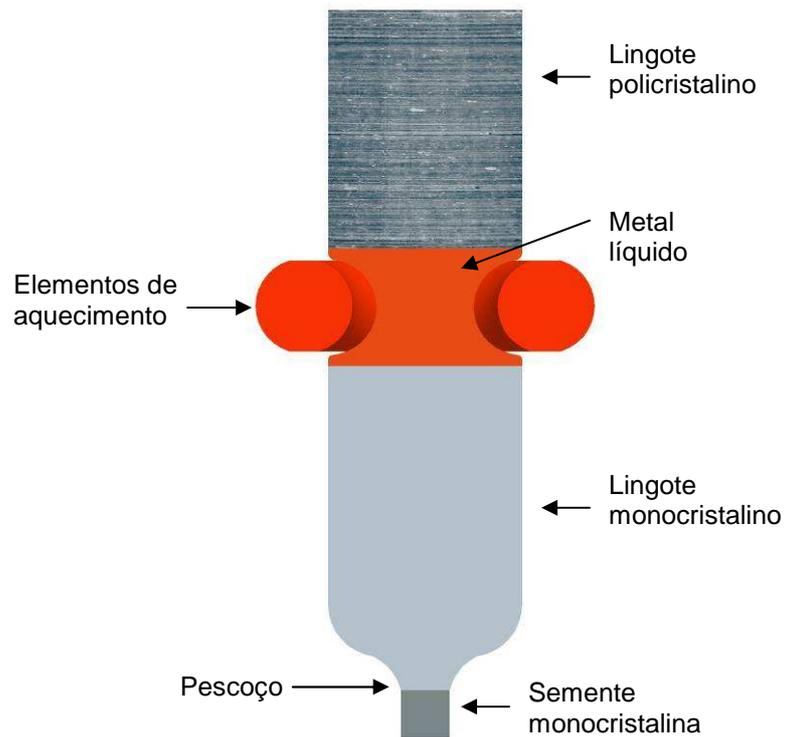


Figura 3.2 – Desenho esquemático do processo *Float Zone*.



Figura 3.3 – Fotografia do processo *Float Zone*. (a) início, (b) crescimento e (c) final. [Ciszek, 2002].

As lâminas de silício multicristalino (Figura 3.4) vêm sendo amplamente utilizadas na produção de células solares, logo, substituindo as lâminas de silício monocristalino, devido as vantagens em termos de custo e também a escassez na oferta de silício monocristalino, que possui características que são mais aproveitadas na indústria de microeletrônica do que nas células solares, que são muito mais tolerantes as pequenas quantidades de impurezas. Vários estudos têm analisado os

efeitos das impurezas sobre a diminuição do desempenho das lâminas de silício para células solares, e demonstram que o nível de tolerância para todas as impurezas deve ser menor que uma parte por milhão e, em alguns casos, o nível deve ser da ordem de partes por bilhão. Felizmente, os elementos que diminuem o desempenho possuem coeficientes de segregação elevados e podem ser facilmente removidos, até o nível de exigência necessário, através do controle de solidificação unidirecional. Durante o processo de fusão e solidificação é importante o controle da atmosfera para evitar a contaminação com impurezas presentes no ar, além da oxidação do silício [Khattak, 2001].



Figura 3.4 – Fotografia de uma lâmina de silício multicristalina comercial.

A fabricação de células solares a partir de silício multicristalino possui rendimento abaixo das células monocristalinas devido a existências de grãos com orientações cristalinas diferentes, dificultando o processo de dopagem da lâmina e a existência dos contornos de grão que dificultam a passagem de elétrons.

Na tentativa de criar um processo de fabricação alternativo de baixo custo para a produção das lâminas, Khattak et al. [2001] desenvolveram uma técnica onde em um único equipamento é feito refino e a produção de lingotes de silício multicristalino. Esses estudos inicialmente tinham o objetivo de reduzir o custo de produção para aproximadamente \$20/kg, além de aumentar a produção e suprir a demanda do mercado. Uma das alternativas que foram avaliadas nesse estudo foi a produção de lâminas de silício de baixo custo através da sucata proveniente da microeletrônica que, ao longo dos anos, foi foco de muitos estudos sem sucesso devido a dificuldade de eliminar os elementos adicionados como dopantes nesses semicondutores. Porém, a utilização de silício grau metalúrgico, através de um processo de fusão e solidificação unidirecional, juntamente com o processo de purificação químico aplicado quando o silício encontra-se líquido, tornou possível garantir a qualidade necessária para atingir o grau de pureza para a fabricação das células fotovoltaicas. Esse processo de purificação e solidificação de lingotes de silício multicristalinos resultou em um custo de \$7,62/kg, bastante abaixo da meta esperada.

Nos experimentos iniciais Khattak et al. [2001] adaptaram um pequeno forno indutivo onde a câmara quente foi selada e submetida a vácuo. O cadinho utilizado tinha capacidade para 1 kg de silício e fabricado de quartzo revestido por grafite, na base foi colocado um tubo de quartzo por onde era injetado o gás de resfriamento, para a solidificação unidirecional ascendente, e por cima um outro tubo de quartzo que levava o gás reativo (40% argônio, 40% HCl e 10% H₂O), para o processo de purificação química, direto dentro do banho. Por fim, um sistema de exaustão para a retirada dos gases provenientes das impurezas, já que esses gases possuem um certo grau de periculosidade no seu manuseio. Na Figura 3.5 está o esquemático do forno. Todo o sistema fica em atmosfera controlada de argônio para evitar oxidação e eventuais contaminações com o contato do ar atmosférico.

No desenvolver do trabalho, adquiriram silício grau metalúrgico de sete fornecedores distintos em todo o mundo e fizeram a análise da composição química de cada uma das amostras. As impurezas menos desejáveis para realizar o refino por intermédio de solidificação unidirecional são o Boro (B) e o Fósforo (P), por causa da dificuldade de serem eliminados devido aos seus baixos coeficientes de segregação, enquanto as demais impurezas podem ser segregadas durante o

processo de solidificação. A maneira mais simples para remover B e P é quimicamente quando o metal encontra-se líquido [Khattak, 2001].

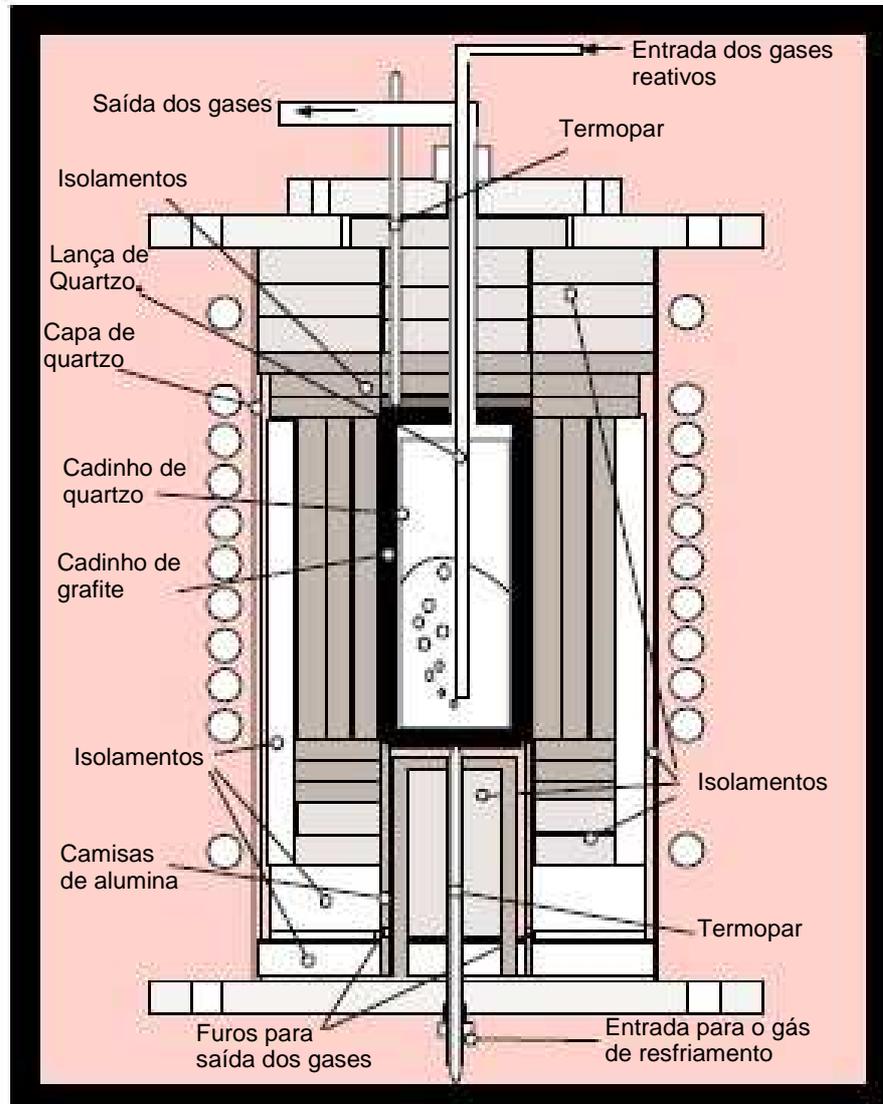


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional e de purificação [Khattak, 2001].

As principais impurezas, bem como sua capacidade de volatilizar e os respectivos coeficientes de segregação, encontram-se na Tabela 3.3.

No decorrer dos anos inúmeras pesquisas para a utilização de resíduos de silício da indústria microeletrônica foram feitas sem muito sucesso devido aos elementos utilizados como dopantes nos semicondutores produzidos nessa categoria. Porém, além da microeletrônica, uma fonte abundante de resíduos de silício com pureza grau solar, pouco mencionada, é a própria indústria fotovoltaica cujas sobras podem ser reprocessadas com maior facilidade.

Tabela 3.3 – Tabela das principais impurezas do silício grau metalúrgico [Khattak, 2001].

Principais Impurezas do Silício Grau Metalúrgico		
Elemento	Capacidade de Volatilização	Coefficiente de Segregação
Li	Alta	
B	Muito Baixa	0,1
F	Alta	
Na	Alta	5,5
Mg	Alta	1,5
Al	Moderada	
P	Moderada	0,5
S	Alta	
Cl	Alta	
K	Alta	
Ca	Alta	
Sc	Baixa	
Ti	Muito Baixa	5,7
V	Muito Baixa	5,4
Cr	Baixa	4,9
Mn	Alta	4,9
Fe	Muito Baixa	5,2
Co	Muito Baixa	4,7
Ni	Muito Baixa	3,9
Cu	Moderada	3,1
Zn	Muito Alta	5,0
Ga	Alta	
Ge	Baixa	
As	Alta	
Se	Muito Alta	
Rb	Muito Alta	
Sr	Muito Alta	
Y	Muito Baixa	
Zr	Extremamente Baixa	7,8
Nb	Muito Baixa	6,4
Mo	Extremamente Baixa	7,3
Ag	Alta	4,8
Cd	Alta	
Sn	Moderada	1,5
Sb	Muito Alta	
Ba	Muito Alta	
La	Muito Baixa	
Ce	Muito Baixa	
Pr	Baixa	
Nd	Baixa	
Sm	Muito Alta	
Eu	Muito Alta	
Gd	Muito Baixa	6,4
Tb	Muito Baixa	
Dy	alta	
W	Extremamente Baixa	7,8
Pb	Muito Alta	
Bi	Muito Alta	
Th	Muito Baixa	

3.1. Considerações Sobre a Solidificação do Silício

Para a fusão e solidificação do silício, há uma série de cuidados que devem ser respeitados devido às propriedades termofísicas do silício e dos cadinhos utilizados. O silício, à medida que solidifica, devido a sua estrutura atômica, sofre expansão volumétrica, ao contrário da maioria dos metais, e, além disso, quando é utilizado cadinho e ampola para atmosfera de proteção fabricados em quartzo, tanto o aquecimento, quanto o resfriamento, deve ser lento e gradual para evitar trincas ocasionadas pela dilatação térmica.

Em Nakajima et al. [2002] utilizam uma rampa de aquecimento onde foi aquecido o sistema até 900 °C com uma taxa de 10 °C/min e, a partir dessa temperatura até a temperatura para a fusão do silício (1430 °C), o aquecimento foi realizado a uma taxa de 2 °C/min.

O processo de resfriamento deve ser lento, para que o silício expanda lentamente e com a solidificação unidirecional ascendente, quanto mais lento a frente de solidificação se deslocar, maior será a chance da expansão ocorrer apenas para cima, evitando as dilatações laterais. Além do que, para atingir as características na macroestrutura de solidificação que é desejada nesse trabalho, a solidificação deve se dar de maneira lenta.

Muitos trabalhos utilizam outros tipos de cadinhos que são mais resistentes que o quartzo, porém na maioria dos casos cadinhos apropriados tem um custo elevado. Soga et al. [2005] fizeram um estudo com cadinhos fabricados em três materiais diferentes: alumina, pBN (nitreto de boro pirolítico) e hBN (nitreto de boro hexagonal). Eles utilizaram o processo de solidificação vertical Bridgman. Para evitar contaminação do metal líquido, o cadinho fica dentro de uma ampola de quartzo onde é realizado o vácuo até 0,08 MPa e após um fluxo de argônio com hidrogênio é iniciado. No cadinho de alumina, a contaminação do lingote foi baixa, porém houve interação do lingote com o cadinho, o que impossibilitou a desmoldagem sem a destruição do cadinho. Já com os cadinhos de pBN e hBN houve uma pequena contaminação de boro no lingote, porém a desmoldagem foi fácil.

No caso da utilização de cadinhos de alumina, pode ser utilizado uma pintura de Nitreto de Boro para possibilitar a desmoldagem, mas isso acarreta em uma pequena contaminação do lingote com Boro [Akasaka, 2007].

Fujiwara et al. [2005] utilizaram um cadinho de sílica, com 70 mm de diâmetro, revestido com uma pintura de Si_3N_4 . Foi utilizado SiGe, que, segundo eles, possui maiores vantagens que o Si puro para a fabricação de células solares multicristalinas. Para o processo de solidificação utilizaram o método de Bridgman com sistema de resfriamento na base. O lingote obtido foi fatiado em lâminas no sentido paralelo ao da solidificação, essas lâminas foram polidas com pasta de diamante e atacadas com uma solução de $\text{HF}:\text{HNO}_3$ 1:6. Após isso, para revelar a orientação dos grãos foi utilizada a técnica EBSP (electron backscattered patterns ou difração de elétrons retro espalhados). O corte longitudinal revelou a melhor orientação dos grãos para o processo de dopagem e fabricação das células solares multicristalinas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental desse trabalho foi dividida em duas etapas: na primeira foram realizados experimentos com o zinco e o alumínio e na segunda foram realizados experimentos com o silício. Na primeira etapa foram obtidos os lingotes por solidificação unidirecional, registrada as curvas de solidificação, determinado os parâmetros térmicos de solidificação, analisado as macroestruturas de solidificação e correlacionado os parâmetros térmicos de solidificação com a macroestrutura. Na segunda etapa foram obtidos os lingotes de silício e analisadas as macrografias.

4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados e Desenvolvidos

Para a execução das tarefas foram utilizados diversos materiais e equipamentos, sendo que alguns deles foram projetados especificamente para a execução deste trabalho.

A seguir apresenta-se a lista de materiais e equipamentos:

- 1 – Forno resistivo tipo poço;
- 2 – Forno resistivo tipo mufla;
- 3 – Forno de fusão/solidificação unidirecional com resfriamento;
- 4 – Medidor de vazão;
- 5 – Cadinhos de grafite;
- 6 – Lingoteira confeccionada em aço inoxidável AISI 304;
- 7 – Termopares tipo K (Chromel-Alumel);
- 8 – Sistema de aquisição de dados;
- 9 – Sistema para obtenção de silício multicristalino.

4.1.1. Forno Resistivo Tipo Poço

Consiste em um forno elétrico (Figura 4.1), marca Sanchis, com controlador microprocessado modelo N480D, acionamento da potência com um relé de estado sólido e um termopar tipo K. Este forno possui potência de 4,3 kW e capacidade para atingir 1200 °C. Este forno foi utilizado para fundir o zinco e o alumínio em um cadinho, para posterior carregamento da lingoteira.

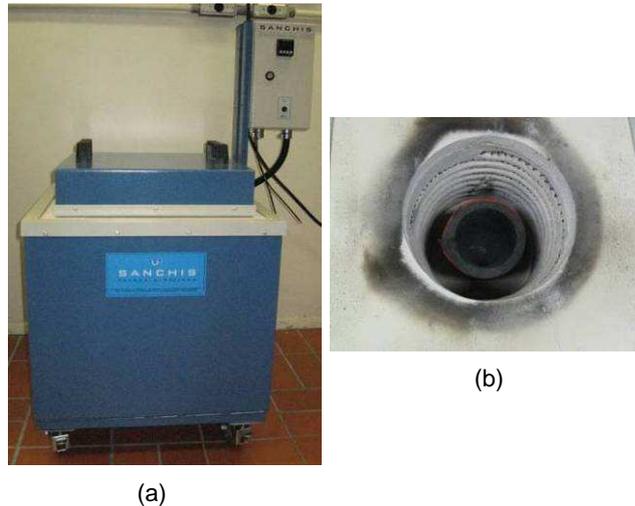


Figura 4.1 – Forno resistivo tipo poço (a) fotografia externa e (b) fotografia interna [Lamett, PUCRS].

4.1.2. Forno Tipo Mufla

Consiste em um forno elétrico (Figura 4.2), com controlador analógico com acionamento da potência por uma contatora. Para medir a temperatura possui um termopar tipo K. Este forno possui potência de 5 kW e atinge uma temperatura de 1200°C. Este forno foi utilizado para pré-aquecer a lingoteira e a carga.



Figura 4.2 – Forno tipo mufla [Lamett, PUCRS].

4.1.3. Forno de Fusão/Solidificação Unidirecional

Este forno foi projetado e desenvolvido especialmente para atender às necessidades deste trabalho. As principais características do forno são: sistema de aquecimento com elemento resistivo capaz de atingir uma temperatura de trabalho de 1650 °C e câmara quente com aberturas na parte superior e inferior. As dimensões úteis são: abertura inferior de 100 mm de diâmetro, câmara quente com 200 mm de diâmetro e 200 mm de altura e abertura superior com 200 mm de diâmetro. Os desenhos do projeto conceitual foram realizados no software Pro ENGINEER© [Pro ENGINEER, 2.0] e estão representados na Figura 4.3.

O forno foi construído para operar na posição vertical, e suas duas aberturas facilitam tanto o carregamento da lingoteira como o manuseio dos instrumentos e acessórios. Além disso, ele possui um elevador controlável que facilita o posicionamento e ajuste adequado tanto da lingoteira quanto dos equipamentos. O isolamento da câmara quente foi feito em fibra cerâmica, que, devido ao seu baixo peso e alta resistência térmica, proporciona grande rendimento, economia de energia elétrica e baixa inércia térmica.

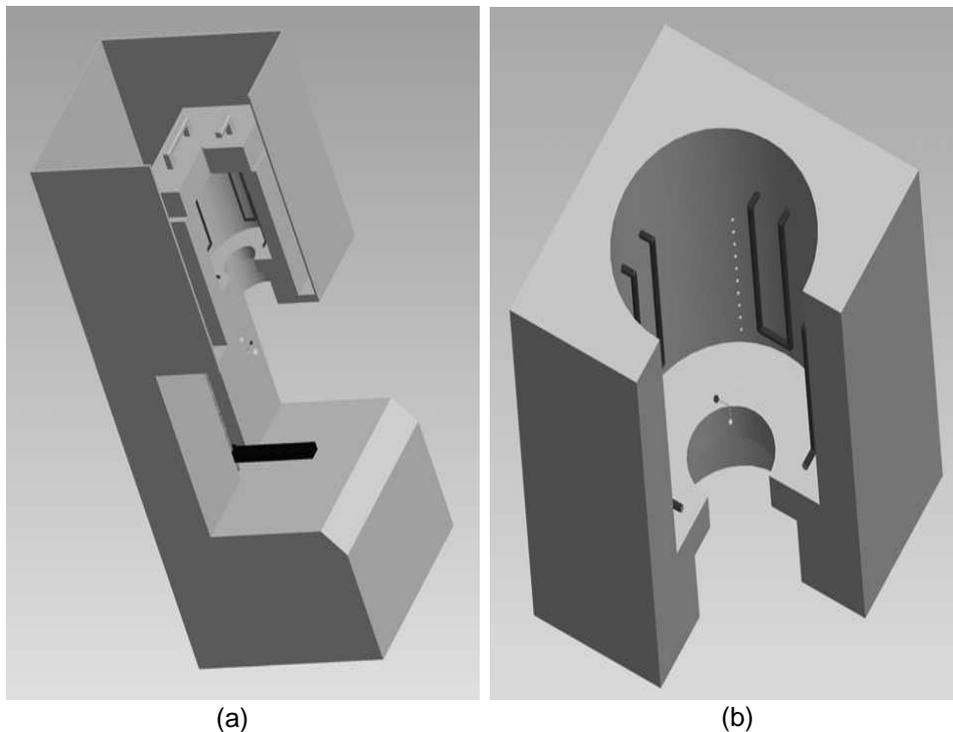


Figura 4.3 – Projeto conceitual do forno de fusão/solidificação unidirecional: (a) desenho completo, (b) câmara quente.

O painel de controle é montado em uma caixa metálica posicionada na parte inferior do equipamento (separada da câmara quente) para evitar a transferência de calor para os componentes eletro-eletrônicos. Os elementos de aquecimento são do tipo Super Kanthal (elemento de resistência de *disiliceto de molibdênio (cermet)* para temperaturas até 1850°C). O controle de tempo/temperatura é feito através de um controlador eletrônico microprocessado modelo N1100, com possibilidade de programar sete programas distintos com 12 segmentos diferentes de rampas ou patamares, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. O controlador mostra a temperatura em que o forno se encontra tanto durante o aquecimento como no resfriamento e, para isso, utiliza um termopar tipo S [Webber, 2007].

A potência do forno é de 8 kW.

Na Figura 4.4 estão algumas fotografias do forno construído.

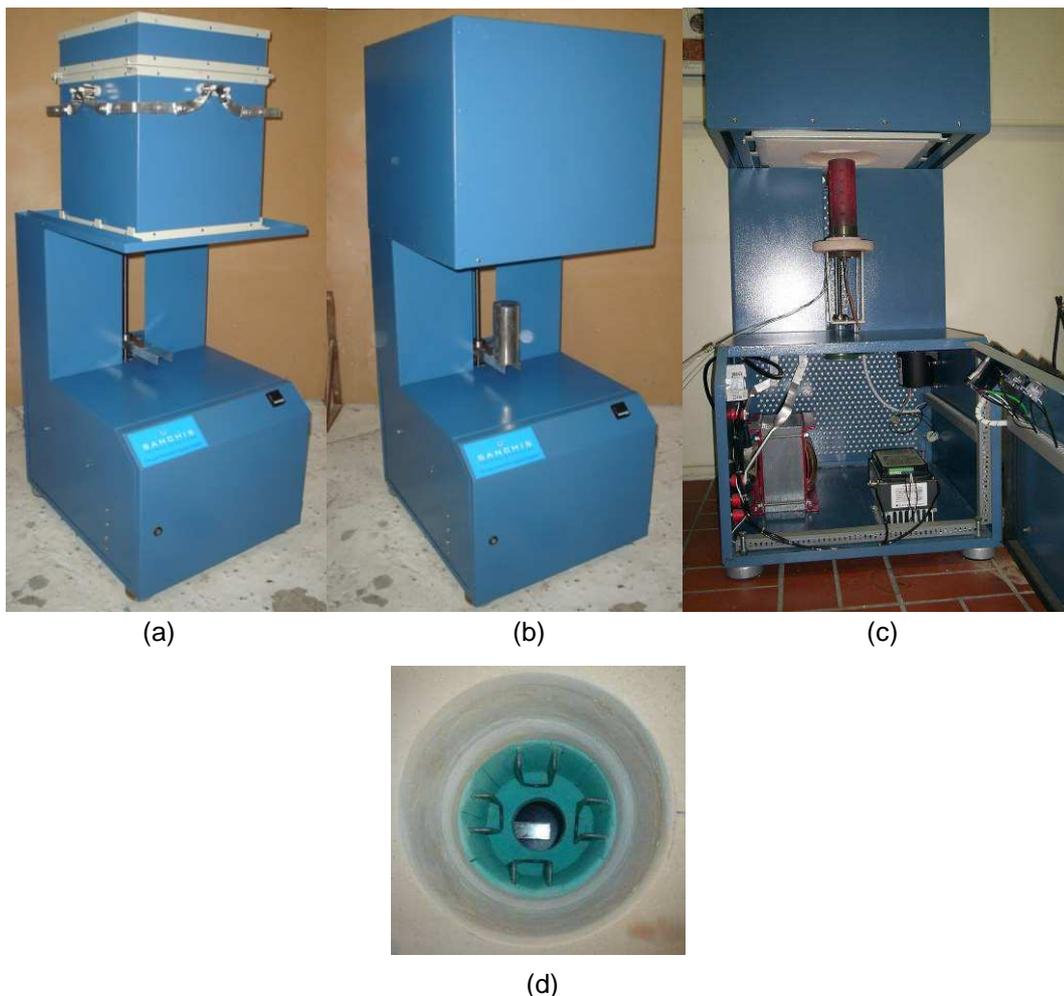


Figura 4.4 – Fotografias do forno de fusão/solidificação unidirecional: (a), (b) e (c), fotografias externas e (d) fotografia da câmara quente [Webber, 2007].

4.1.4. Medidor de Vazão

Para medir a vazão foram utilizados dois fluxômetros com flutuador de forma esférica, um para o ar comprimido com escala de 0 a 15 l/min e, outro para o argônio com escala de 0 a 30 l/min.

4.1.5. Cadinhos de Grafite

O cadinho de grafite foi utilizado no forno resistivo tipo poço para fundir a carga a ser vazada na lingoteira. Esse procedimento foi utilizado para facilitar o carregamento da lingoteira. Após o vazamento do metal líquido na lingoteira, a mesma permanece fixa até a solidificação do metal para, posteriormente, ser levada ao forno de fusão/solidificação unidirecional. Na Figura 4.5 está uma fotografia do cadinho de grafite.

Para proteção do cadinho, foi realizada uma pintura de zirconita com sílica coloidal.



Figura 4.5 – Cadinho de grafite.

4.1.6. Lingoteira Confeccionada em Aço Inoxidável AISI 304

Para o processo de fusão e solidificação unidirecional do zinco e do alumínio foi desenvolvida uma lingoteira em aço inoxidável AISI 304 que se divide em três partes básicas, denominadas molde, chapa-molde e sistema de resfriamento, de acordo com a Figura 4.6. No Anexo I estão os desenhos com as cotas de todas as peças projetadas.

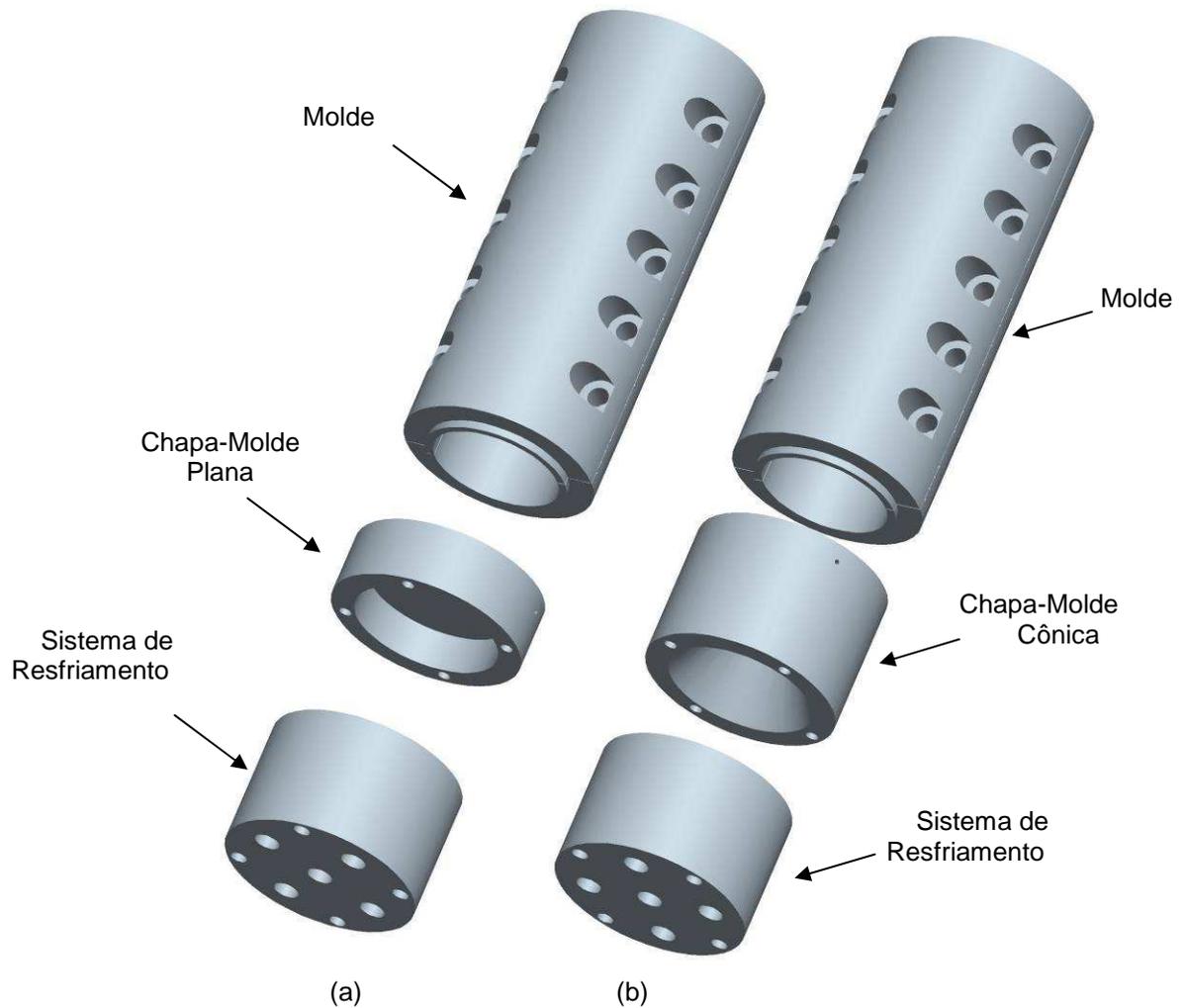


Figura 4.6 – Desenho da lingoteira monta: (a) com a chapa molde plana e (b) com a chapa molde cônica.

• Molde

O molde consiste em um tubo cilíndrico com 76 mm de diâmetro externo e 51 mm de diâmetro interno, com uma altura de 180 mm.

Esse molde é bipartido e está representado na Figura 4.7 e possui doze furos, com diâmetro de 1,5 mm em um dos seus rasgos, para entrada dos termopares. Na base do molde, existe um rebaixo de 3 mm para o encaixe na chapa-molde, de modo a vedar toda a lingoteira.

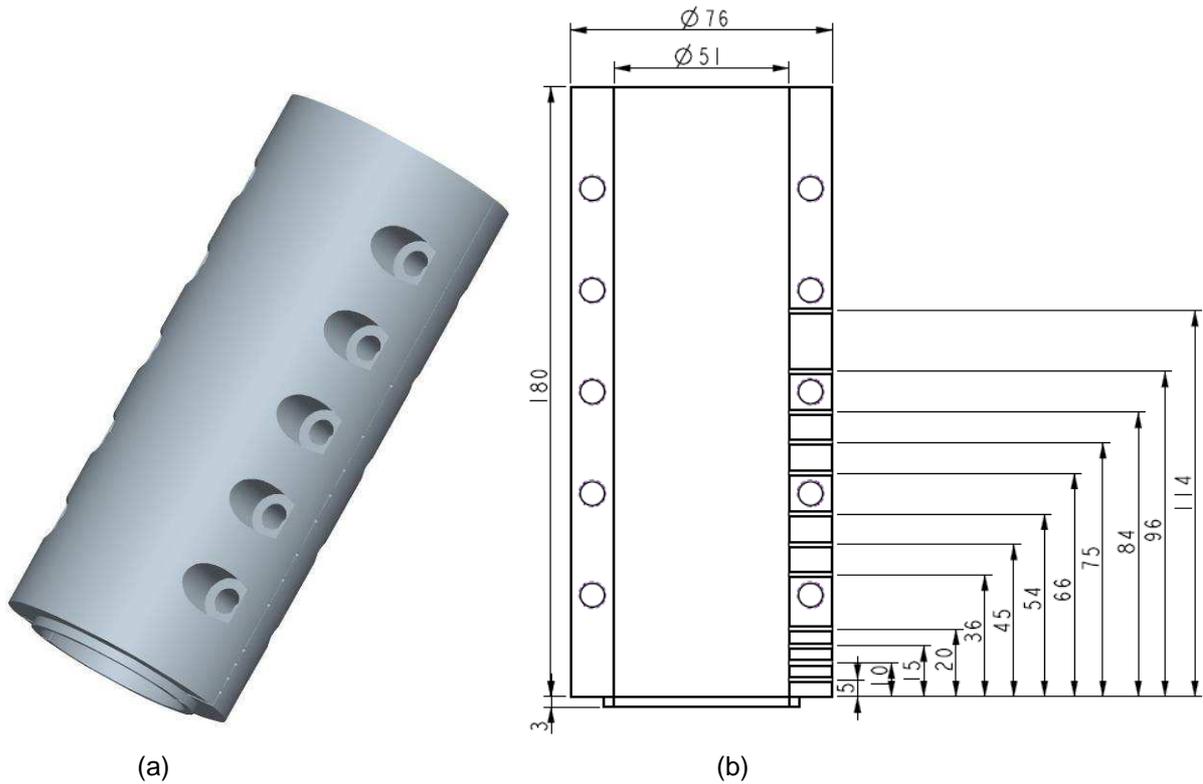


Figura 4.7 – Molde bipartido: (a) desenho e (b) dimensões e posições dos termopares.

• Chapa Molde

Para a chapa molde, a qual é acoplada na base do molde para o fechamento da cavidade e onde é acoplado o sistema de resfriamento, foram confeccionadas duas configurações: uma com cavidade plana e outra com cavidade cônica. A fim de fazer uma avaliação preliminar de forma qualitativa foi realizado duas simulações computacionais no Software CFX© ANSYS Europe Ltd que encontra-se no Anexo II.

a) Cavidade Plana

Está chapa-molde de cavidade plana foi projetada a fim de ter um fluxo de calor homogêneo em toda a base de contato entre base e metal solidificado. Os detalhes podem ser vistos nas Figura 4.8 e Figura 4.9.

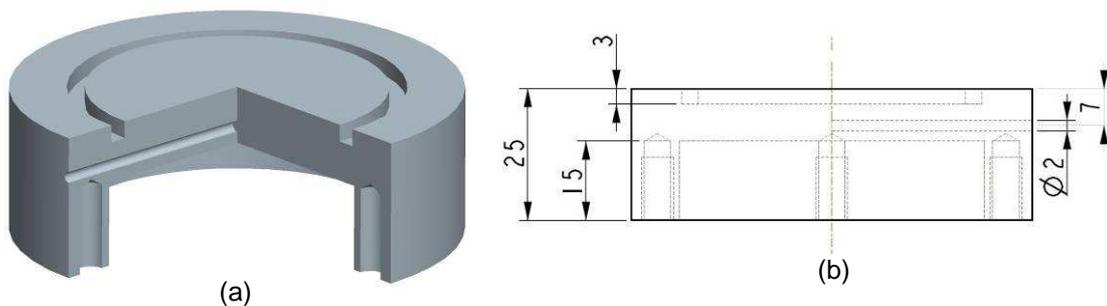


Figura 4.8 – Desenho da chapa molde com cavidade plana: (a) em corte e (b) esquema com cotas.

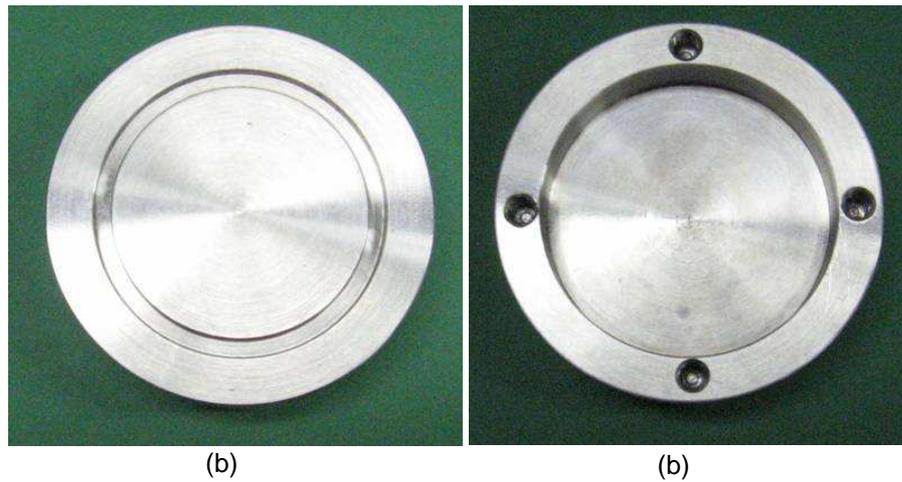


Figura 4.9 – Fotografias da chapa molde com cavidade plana: (a) vista superior e (b) vista inferior.

b) Cavidade Cônica

A chapa-molde de cavidade cônica (Figura 4.10 e Figura 4.11) foi projetada de modo que o centro da base proporcione maior extração de calor, a fim de criar um gradiente térmico do centro para a periferia, dessa maneira, permitindo que os grãos centrais aumentem seu diâmetro antes que ocorra a nucleação de outros grãos ao seu redor.

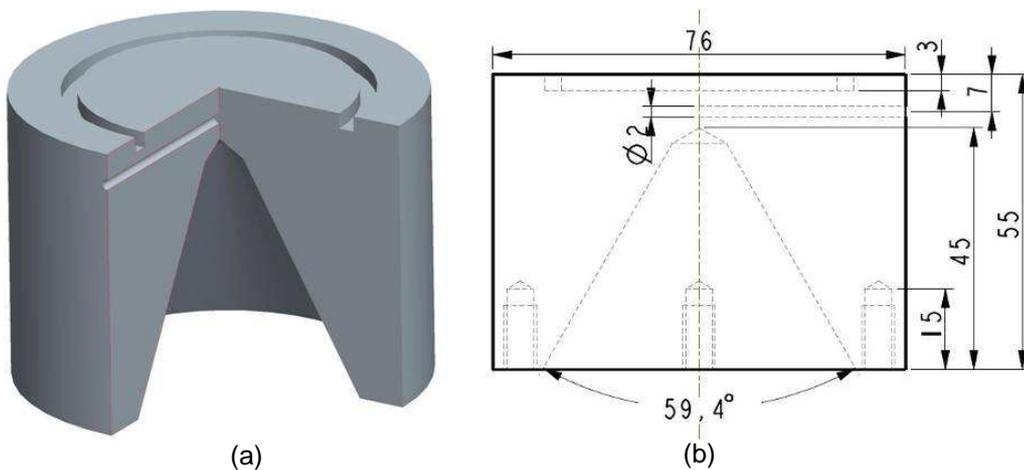


Figura 4.10 – Desenho da chapa molde com cavidade cônica: (a) em corte e (b) esquema com as cotas.

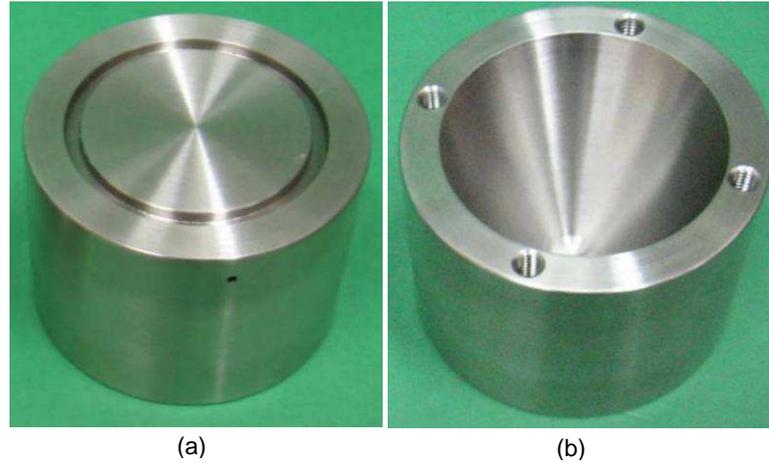


Figura 4.11 – Fotografias da chapa molde com cavidade cônica, (a) vista superior e (b) vista inferior.

• Sistema de Resfriamento

O sistema de resfriamento foi projetado para possibilitar a fixação de toda a lingoteira no forno e para conduzir o fluido de resfriamento. Nessa peça foi projetado um canal de entrada no centro, fazendo com que o fluido de resfriamento entre diretamente no centro da chapa molde, e quatro canais de saída, distribuídos simetricamente na periferia da base. Na parte inferior dos dutos de entrada e saída foi feita uma rosca para fixar os tubos de cobre por onde passa o fluido de resfriamento. Além disso, possui quatro furos para a passagem dos parafusos de fixação na chapa molde, conforme a Figura 4.12 e a Figura 4.13. O sistema de resfriamento foi elaborado para ser utilizado com ar ou água como fluido de resfriamento.

A vazão do fluido deve ser tal que a taxa de transferência de calor seja suficientemente alta para garantir uma frente de solidificação unidirecional, porém baixa o bastante para ter-se uma estrutura colunar grosseira.

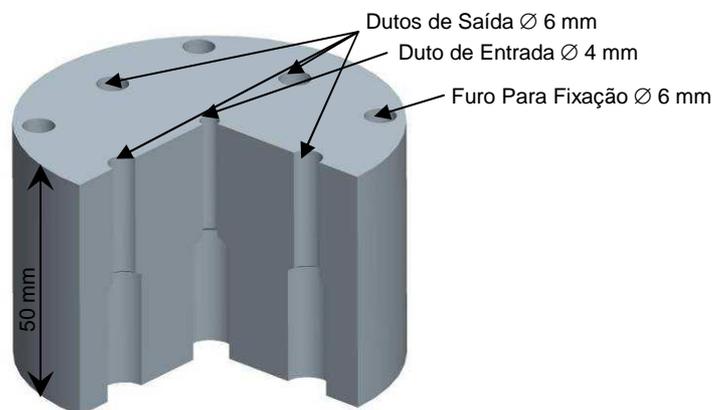


Figura 4.12 – Desenho, em corte, da base refrigerada com algumas dimensões.

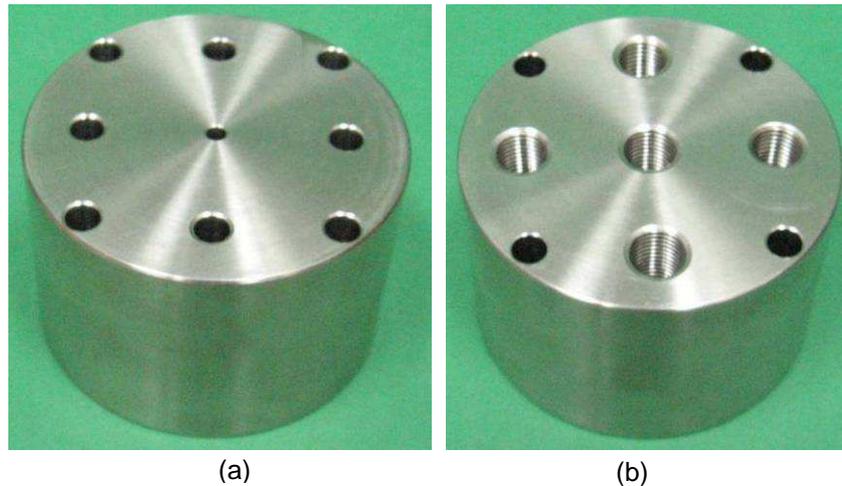


Figura 4.13 – Fotografia da base refrigerada: (a) vista superior e (b) vista inferior.

4.1.7. Termopares Tipo K (Cromel-Alumel)

Para os experimentos com o zinco e o alumínio foram utilizados termopares tipo K, pois este termopar é adequado para as faixas de temperatura que serão utilizadas no decorrer do processo de fusão e solidificação.

Os termopares tipo K apresentam a junta quente nua, com corpo protegido por bainha de aço inoxidável com diâmetro de 1,6 mm.

4.1.8. Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados tem o propósito de monitorar o perfil de temperatura durante o processo de solidificação unidirecional. O modelo utilizado é o CAD 12/36 que consiste em um conversor analógico digital e um módulo condicionador de sinal analógico MSC 1000, da fabricante LYNX TECNOLOGIA. Este módulo possui 16 canais independentes. A placa está instalada, configurada e calibrada em uma porta (*slot*) ISA de um microcomputador que usa um processador Pentium II 300 MHz, 32 MB de memória RAM, HD de 4 GB. O *software* para o registro dos dados é o AqDados v.5.06. A Figura 4.14 mostra uma fotografia do equipamento completo. Esse sistema possui um erro de ± 4 °C.



Figura 4.14 – Fotografia do sistema de aquisição de dados completo.

4.1.9. Sistema para Obtenção de Silício Multicristalino

Para fundir o silício foi utilizado um cadinho de quartzo fixado em uma base de material refratário onde foram feitos os dutos para passagem de argônio para resfriar a base do cadinho e, assim, gerar a extração de calor unidirecional. Como o silício oxida na presença do ar, o cadinho ficou posicionado dentro de um tubo de quartzo com atmosfera de argônio. Todo o sistema pode ser visto na Figura 4.15 em diversos cortes e detalhes. Na Figura 4.16 estão as vistas em corte dos flanges superior e inferior. Esses flanges são confeccionados em alumínio. No flange inferior, Figura 4.16 (a), além dos rebaiços para os encaixes do tubo de quartzo e da base de material refratário, há dois furos de 10 mm onde são conectadas as mangueiras para injetar argônio na base do cadinho no momento em que iniciar o processo de solidificação, além de outros dois furos de 3 mm que são as saídas do argônio que é utilizado para criar a atmosfera protetora. No flange superior, Figura 4.16 (b), existe apenas o rebaiço para encaixe do tubo de quartzo e um furo central de 10 mm onde é encaixada a mangueira do argônio que gera a atmosfera protetora. Para fazer o encaixe e uma vedação parcial do tubo com os flanges foi utilizado anéis de lã de rocha.

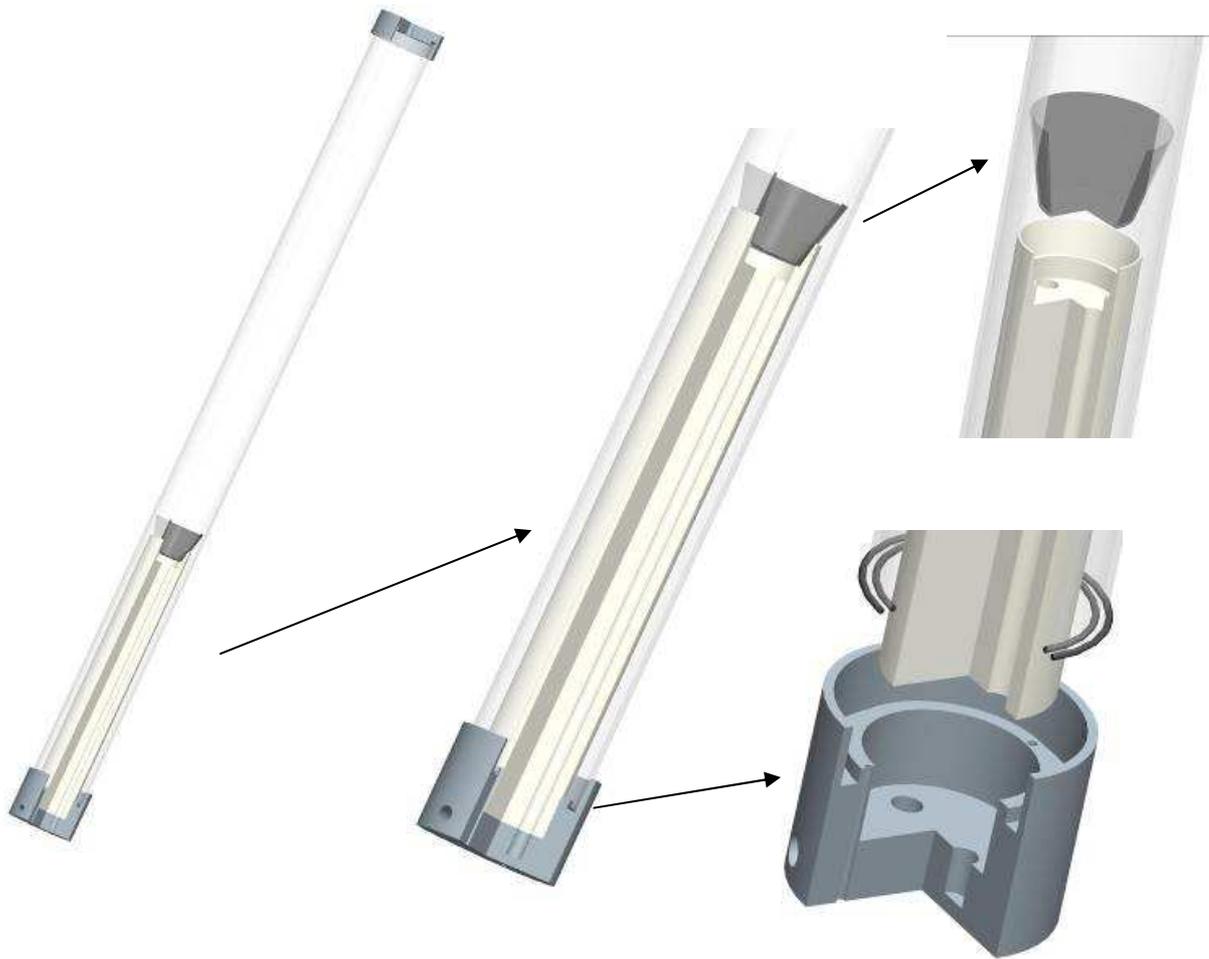


Figura 4.15 – Desenho esquemático do sistema para fusão e solidificação unidirecional do silício.

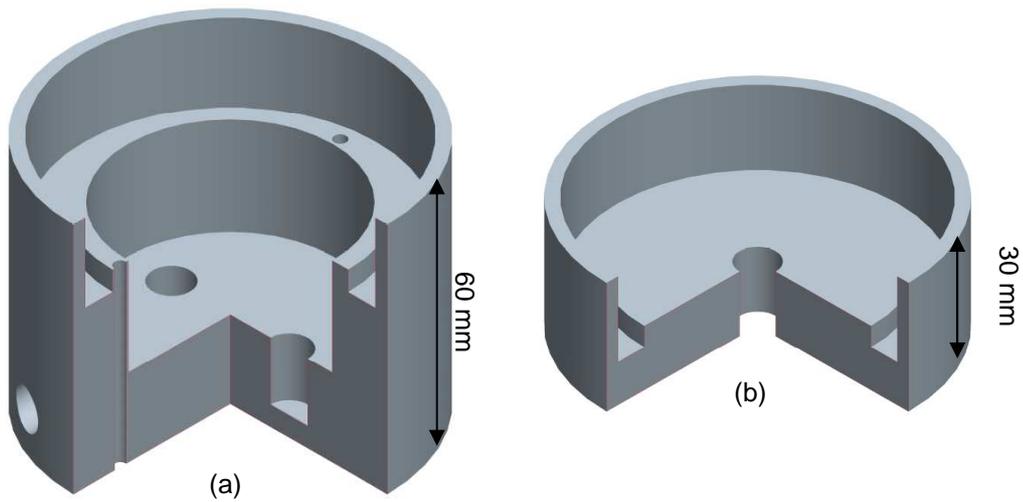


Figura 4.16 – Flanges para fechamento do tubo de quartzo: (a) inferior e (b) superior.

4.2. Procedimento Experimental para o Zinco e o Alumínio

Os passos seguidos na realização dos experimentos com o zinco e o alumínio foram:

- 1 – Obtenção dos lingotes solidificados unidirecionalmente;
- 2 – Registro das curvas de resfriamento;
- 3 – Determinação dos parâmetros de solidificação;
- 4 – Análise da macroestrutura;
- 5 – Correlação dos parâmetros de solidificação com a macroestrutura.

Na Figura 4.17 está o fluxograma do procedimento experimental.

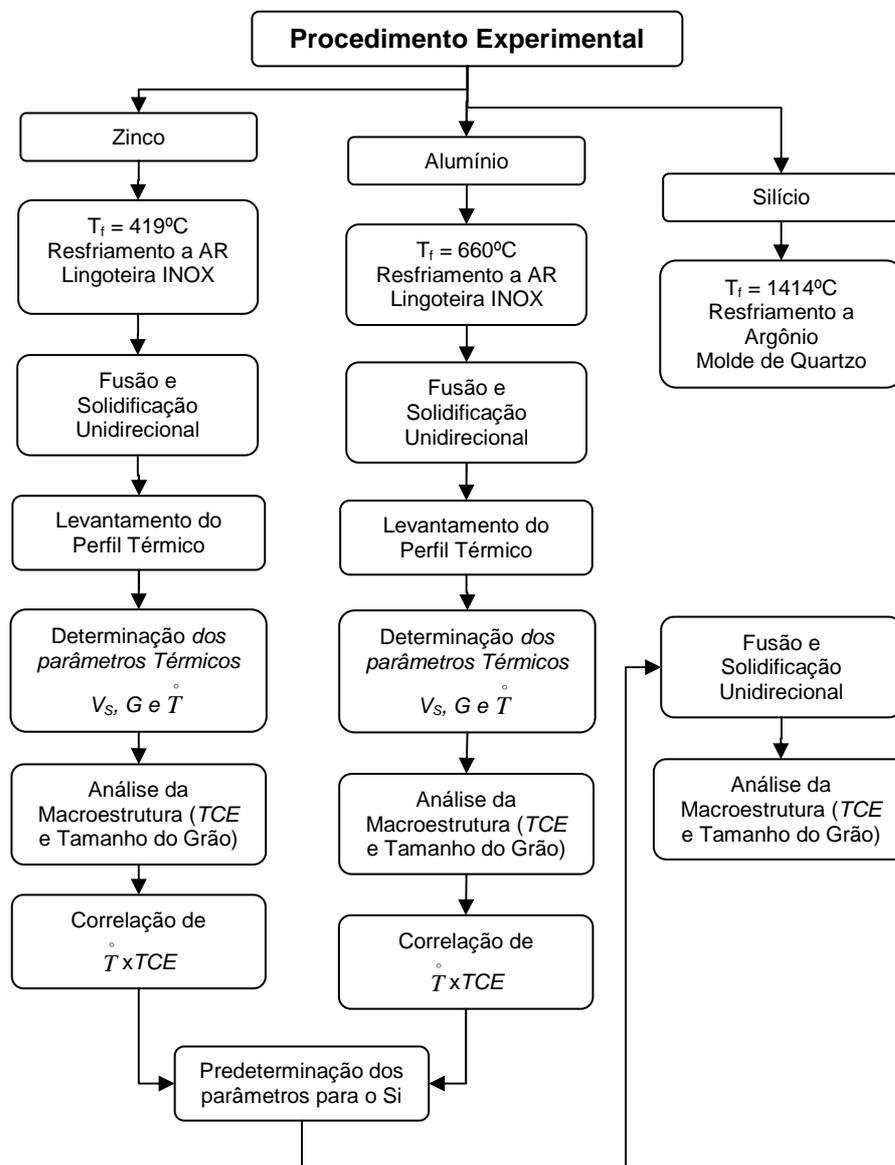


Figura 4.17 – Fluxograma do procedimento experimental.

4.2.1. Obtenção dos Lingotes de Zinco e Alumínio

• Preparação da Lingoteira

A lingoteira recebe uma fina camada de pintura à base de zirconita com sílica coloidal para, além de diminuir a transferência de calor pelas paredes, ajudar na vedação. A primeira mão dessa pintura é passada com a lingoteira ainda aberta. Após a cura em um forno a 50 °C por 15 min, são posicionados os termopares e montadas todas as partes. Após tudo montado, passa-se uma camada de pintura apenas nas junções e novamente vai para a cura durante alguns minutos no forno a 50 °C.

• Obtenção dos Lingotes

Para a obtenção dos lingotes, tanto os de zinco como os de alumínio, a carga foi fundida em um cadinho de grafite e posteriormente vazada na lingoteira, onde o metal solidifica. Com o metal sólido, na lingoteira, foi montado todo o sistema de resfriamento e levado para o forno de fusão e solidificação unidirecional onde novamente o metal foi fundido. No momento em que o metal encontrava-se completamente no estado líquido foi realizada agitação mecânica do banho com uma haste de aço inoxidável mergulhada por alguns minutos. Após a agitação e quando a temperatura encontrava-se homogênea em toda a cavidade, o forno foi desligado e iniciado o processo de resfriamento para a solidificação unidirecional ascendente.

4.2.2. Levantamento das Curvas de Resfriamento

No momento em que o forno de fusão e solidificação unidirecional é desligado, inicia-se o processo de aquisição dos dados de temperatura nos termopares posicionados no molde, no metal e na entrada e saída do sistema de resfriamento. O sistema de aquisição de dados registra todas as temperaturas simultaneamente em intervalos de tempo de 1 s e grava os valores em uma tabela. As posições dos termopares no metal estão representadas na Figura 4.7. Em algumas posições não foram utilizados termopares e os respectivos furos foram vedados com pequenos pedaços de termopares inutilizados do mesmo diâmetro (1,6 mm).

4.2.3. Determinação dos Parâmetros Térmicos de Solidificação

Os parâmetros térmicos de solidificação V_s , G e \dot{T} foram determinados de acordo com os passos descritos a seguir:

1º - A partir das tabelas geradas pelo sistema de aquisição de dados foram construídos os gráficos com as curvas de resfriamento em função do tempo para cada um dos termopares posicionados no metal (Figura 4.18).

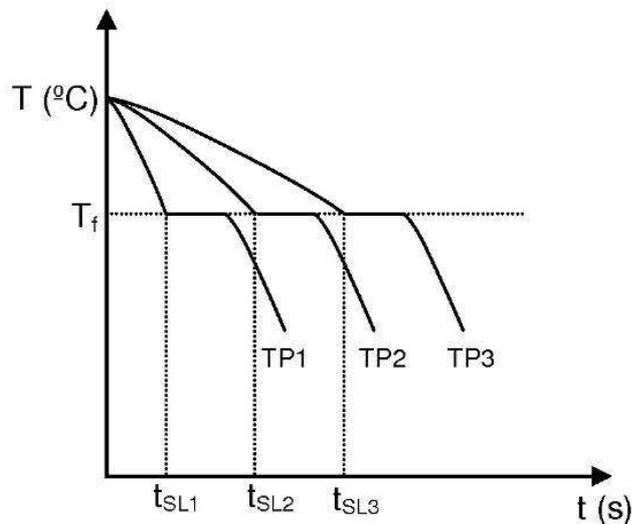


Figura 4.18 – Gráfico esquemático das curvas de resfriamento de um metal puro durante a solidificação.

2º - A partir do gráfico apresentado na Figura 4.18 foi construído uma tabela relacionando a posição (P) dos termopares com o tempo local de solidificação (t_{SL}) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Tabela esquemática do tempo local de solidificação.

P (mm)	t_{SL} (s)
P1	t_{SL1}
P2	t_{SL2}
P3	t_{SL3}
P4	t_{SL4}

3º - A partir da Tabela 4.1 foi traçado um novo gráfico da posição dos termopares em função do tempo de solidificação, Figura 4.19.

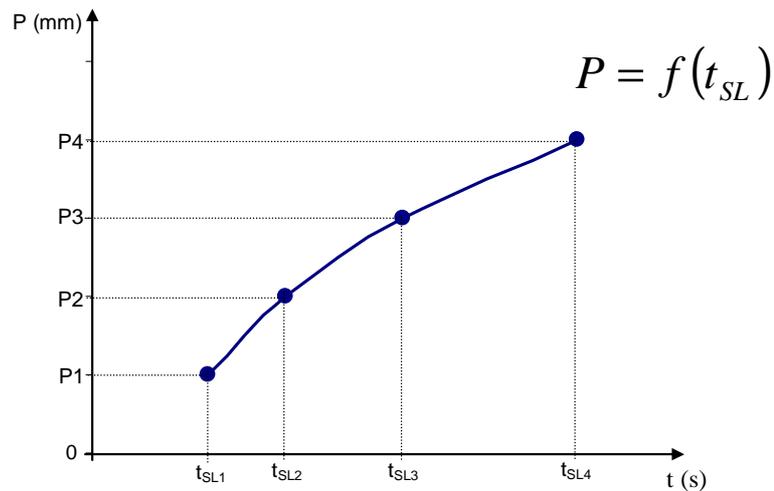


Figura 4.19 – Gráfico esquemático da posição dos termopares em função do tempo de solidificação.

4º - A partir dos pontos mostrados no gráfico da Figura 4.19, foram obtidos os coeficientes da curva logarítmica que melhor representa o fenômeno em questão. A velocidade da frente de solidificação é dada pela derivada temporal desta função:

$$V_S = \frac{dP}{dt_{SL}} \quad (4.1)$$

onde: V_S = Velocidade da frente de solidificação [mm/s],

P = Posição do termopar [mm],

t_{SL} = Tempo local de solidificação [s].

5º - Foi construído um gráfico da equação da velocidade onde é traçada a curva da velocidade em função da posição da frente de solidificação, Figura 4.20.

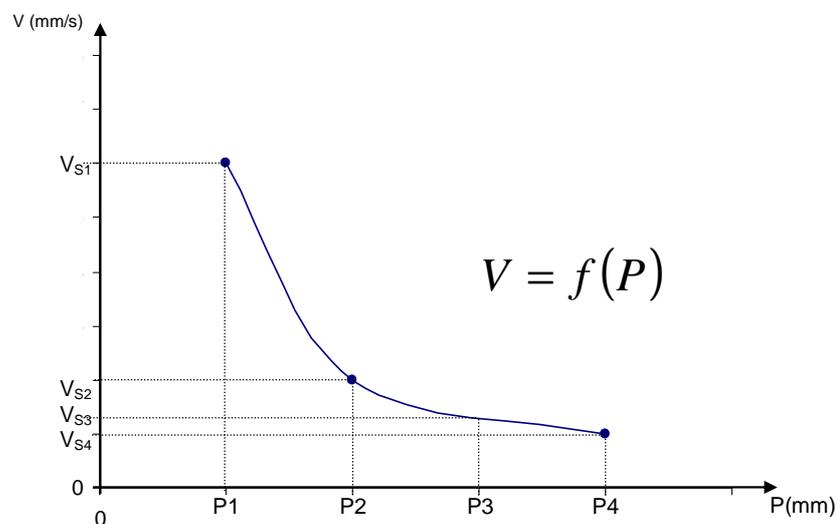


Figura 4.20 – Gráfico esquemático da velocidade da frente de solidificação em função da posição.

6º - Para determinar o gradiente térmico na frente de solidificação foi analisada a diferença de temperatura de uma posição em relação ao ponto seguinte, no instante da solidificação dessa posição, e essa diferença dividida pela distância entre os pontos, resultando no gráfico da Figura 4.21.

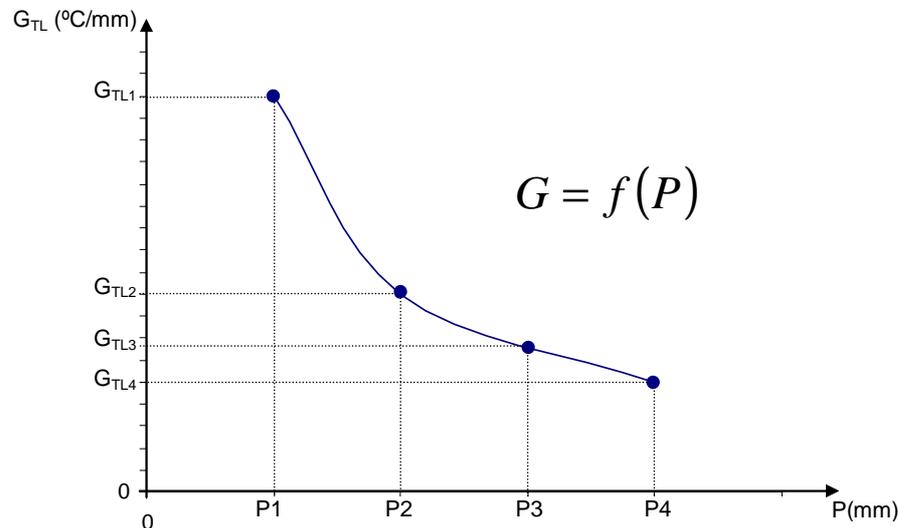


Figura 4.21 – Gráfico esquemático do gradiente térmico a frente da interface de solidificação em função da posição.

7º - Por fim se determina a taxa de resfriamento \dot{T} que é a velocidade de avanço da frente de solidificação multiplicado pelo gradiente térmico e se faz a relação da taxa de resfriamento com a zona de transição colunar/equiaxial.

$$\dot{T} = V_S \cdot G_{TL} \quad (4.2)$$

onde: \dot{T} = Taxa de resfriamento [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$],

V_S = Velocidade de solidificação [mm/s],

G_{TL} = Gradiente térmico local [$^{\circ}\text{C}$].

4.2.4. Macroestrutura

Para analisar a macroestrutura, as amostras foram cortadas na seção longitudinal e na seção transversal (os cortes transversais foram feitos na posição que se encontram os termopares). Na Figura 4.22 está o esquemático dos cortes onde as superfícies em azul foram lixadas e posteriormente reveladas com ataque químico. O corte foi realizado em uma serra mecânica e, para melhorar o

acabamento da superfície cortada, foi realizado faceamento em uma plaina limadora. As lixas usadas para o lixamento foram de granulometria: 150, 220, 300, 400 e 600.

Para o zinco, utilizou-se ácido clorídrico diluído ($H_2O + 50\%HCl$) para realizar o ataque químico e revelar a macroestrutura, e para o alumínio utilizou-se uma solução chamada Água Régia Fluorada ($270mL$ de $H_2O + 20mL$ de $HNO_3 + 60mL$ de $HCl + 10mL$ de HF).

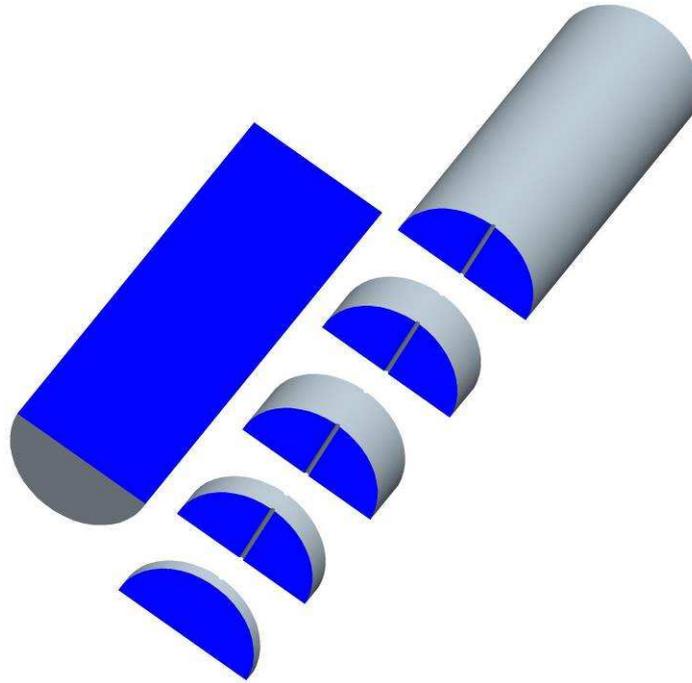


Figura 4.22 – Esquema dos cortes que foram realizados para revelar as macroestruturas.

O diâmetro médio de grão, nos experimentos com o zinco e o alumínio, foi determinado contando o número de grãos presente em uma área de 4 cm^2 e calculado pela fórmula da área de uma circunferência.

4.2.5. Correlação dos Parâmetros de Solidificação com a Macroestrutura

Para correlacionar a taxa de resfriamento com a TCE foi construído um gráfico onde são traçadas as curvas das taxas em função da posição de cada um dos experimentos e foi identificado nesse gráfico a região das respectivas TCE demonstrando o intervalo de taxas que ocorre a TCE tanto para o zinco quanto para o alumínio. Também foi construído um gráfico onde são traçadas as curvas da taxa de resfriamento em função do diâmetro médio de grão na região colunar e, por

intermédio de uma regressão numérica é obtido uma equação que expressa essa correlação.

Nos experimentos com o alumínio foi construído um gráfico que correlaciona a taxa de nucleação heterogênea com o super-resfriamento para diversos ângulos de molhamento e graus de super-resfriamentos.

4.3. Procedimentos para o Silício

Nos experimentos com o silício foram realizado dois passos:

- 1 – Obtenção dos lingotes solidificados unidirecionalmente;
- 2 – Análise da macroestrutura.

4.3.1. Obtenção dos Lingotes Solidificados Unidirecionalmente;

Nos dois primeiros experimentos foi utilizado silício com grau de pureza metalúrgico para testar os equipamentos, e no último experimento foi utilizado silício, com grau de pureza solar, proveniente dos rejeitos da indústria fotovoltaica.

Para a obtenção dos lingotes as peças brutas de silício foram trituradas, decapadas com ácido clorídrico e colocado no cadinho de quartzo. O cadinho foi posicionado no pilar de concreto e por fim foi inserido o tubo de quartzo e vedado os flanges com os anéis de lã de rocha. Todo o sistema foi posicionado no forno e foi conectada a tubulação de argônio para a atmosfera protetora e para o sistema de resfriamento. Antes de ligar o forno foi feita a “lavagem” da câmara passando um fluxo de argônio de 30 l/min durante 5 min, e após isso mantido o fluxo com uma vazão de 2 l/min.

Para o aquecimento do forno foi programada uma rampa com três patamares de temperatura: o primeiro patamar é a 400 °C, e o forno aquece na capacidade máxima até essa temperatura, o segundo patamar é em 1200 °C e o terceiro é na temperatura final, sendo esses dois últimos programados de acordo com cada experimento. Esses patamares de aquecimento foram programados com o intuito de evitar eventuais trincas e fraturas no cadinho no momento em que o metal encontra-se no estado líquido.

4.3.2. Análise da Macroestrutura.

Os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente e transversalmente em uma cortadeira com disco diamantado, de acordo com cada experimento. Após o corte foi feito o lixamento com lixas de granulometria: 150, 220, 300, 400 e 600.

O ataque químico para revelar a macroestrutura foi realizado com uma solução de HCl:HNO₃ nas proporções 1:6.

4.4. Propriedades Térmicas dos Materiais Utilizados

As principais propriedades térmicas dos materiais utilizados são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades térmicas dos materiais utilizados nesse trabalho.

Matérias no Estado Sólido	Temperatura de Solidificação (°C)	ρ_s (kg/m ³)	c_p (J/kg°C)	K_s (W/m°C)	Grau de Pureza
Aço Inoxidável AISI 304	1397	7900	477	14,9	-
Alumínio	660	2702	903	237	99,7%
Quartzo	1610	2650	-	-	-
Silício	1414	2330	712	148	Solar
Zinco	419	7140	389	116	99,2%

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Experimentos Preliminares

5.1.1. Experimentos Iniciais com Zinco e Alumínio

• Lingote de Zinco

Nesse experimento o zinco foi fundido dentro de um cadinho de grafite e depois vazado, a uma temperatura (T_V) de 520 °C, na lingoteira que já se encontrava pré-aquecida a uma temperatura de 450 °C (Figura 5.1) e, por fim, ela foi colocada em cima do dispositivo de resfriamento a água, de acordo com a Figura 5.2.

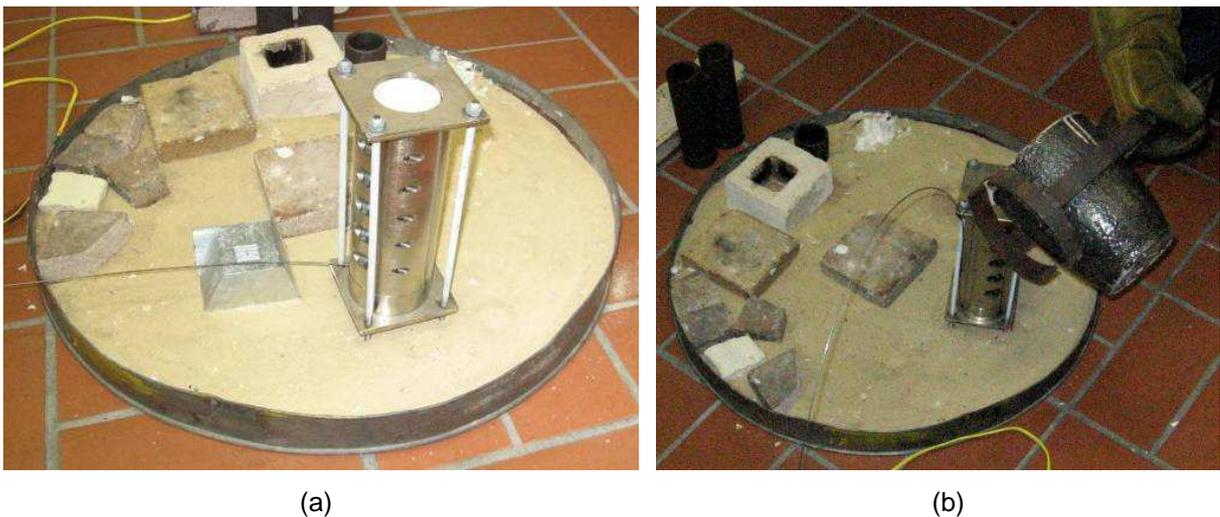


Figura 5.1 – (a) Lingoteira montada e (b) Vazamento do zinco na lingoteira.

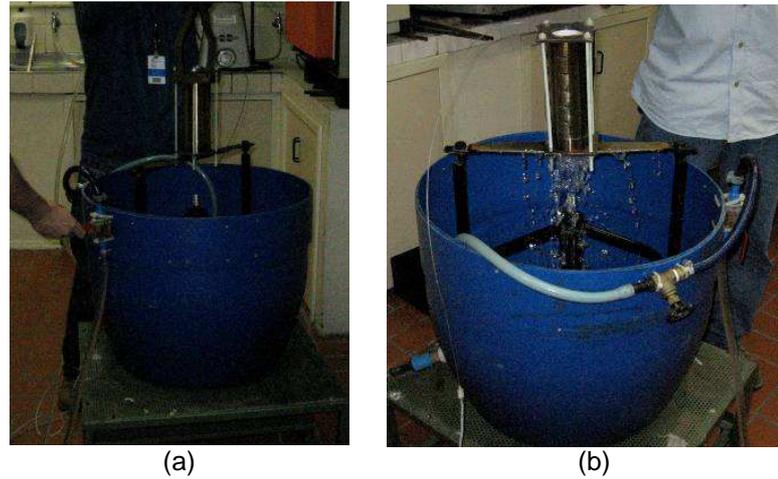


Figura 5.2 – (a) Posicionando a lingoteira em cima do dispositivo de resfriamento a água e (b) sistema de resfriamento a água ligado.

O experimento permitiu a obtenção de um lingote de zinco com aproximadamente 115 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro, Figura 5.3 (a). Na Figura 5.3 (b) está a fotografia da macroestrutura resultante onde é observado a estrutura 100% colunar ao longo da secção longitudinal, e com os grãos muito refinados, isso se deve à alta taxa de resfriamento ocorrida devido à elevada vazão de água.

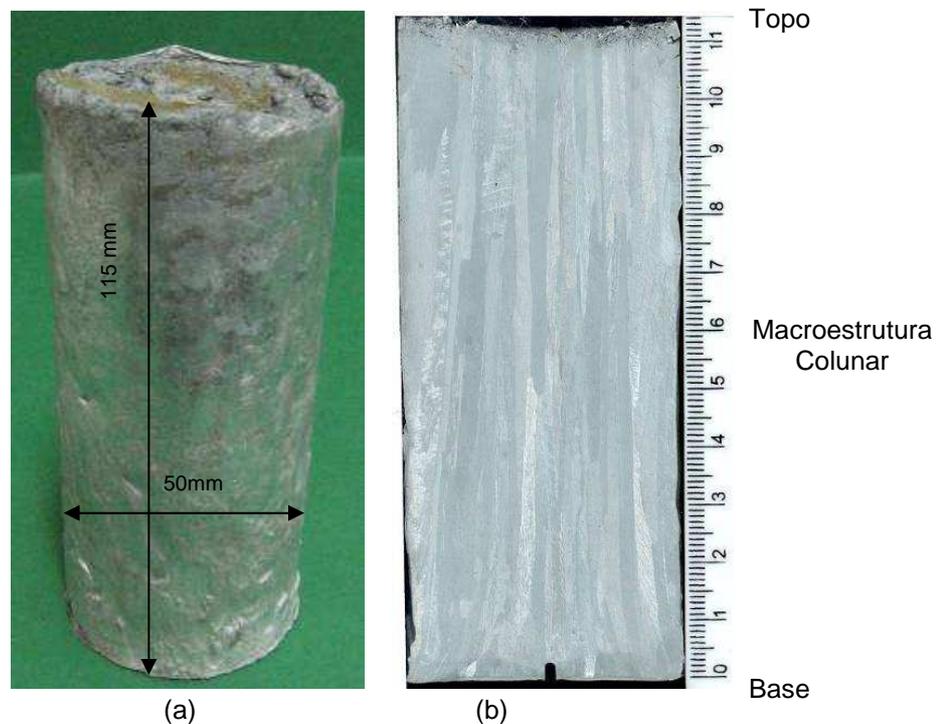


Figura 5.3 – (a) Lingote obtido e (b) macroestrutura totalmente colunar, revelada na secção longitudinal no primeiro inicial com zinco.

• Lingote de Alumínio

Esse experimento foi realizado com alumínio puro e teve a mesma seqüência do experimento anterior com uma temperatura de vazamento de 720 °C. A macroestrutura resultante é apresentada na Figura 5.4.

Neste lingote, com o comprimento de 160 mm, houve transição colunar para equiaxial visível na macroestrutura, a aproximadamente 37 mm acima da interface metal/molde. Entre os fatores que podem ter influência na transição, citam-se: as propriedades termo físicas do alumínio e o excesso de vibrações durante o processo de solidificação em decorrência do alto gradiente térmico entre o sistema molde/resfriamento.

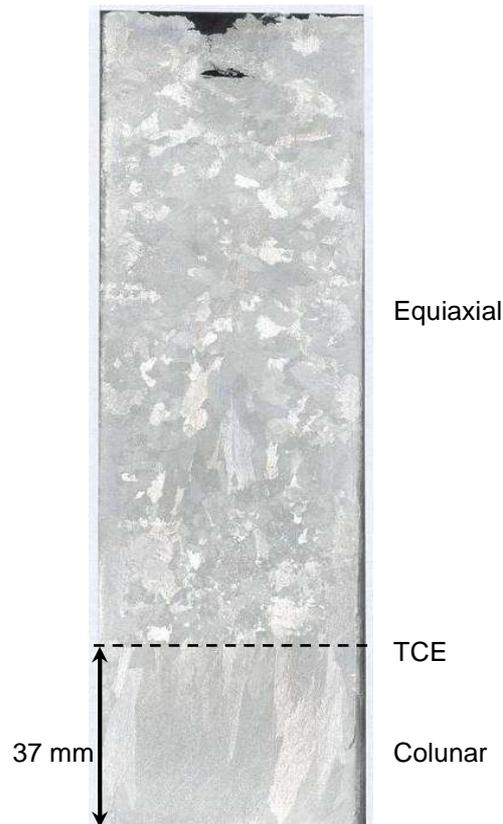


Figura 5.4 – Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no experimento inicial com alumínio.

5.2. Experimentos com Zinco Puro

Para realizar os experimentos completos no forno de fusão/solidificação unidirecional, utilizou-se o sistema constituído de: molde, chapa-molde, sistema de resfriamento, termopares e sistema de aquisição de dados.

Para cada um dos experimentos, foi feita a preparação da lingoteira e a montagem de todas as partes do sistema com o devido posicionamento dos cinco termopares: um na chapa-molde a 7 mm da interface metal/molde, e quatro ao longo do lingote, a 5, 15, 36 e 54 mm da interface metal/molde (em alguns casos também foram posicionados termopares a 75 e 96mm). Por fim a lingoteira foi carregada com o zinco, posicionada no forno e foi conectado o sistema de resfriamento na base resfriada, onde o ar comprimido fez a função de extrair o calor da base. O forno foi ajustado para uma temperatura de $T_V = 550$ °C. Alguns experimentos foram repetidos para comparação dos resultados.

5.2.1. 1º Experimento com Zinco Puro

Para esse experimento, no momento em que a carga encontrava-se fundida, com temperatura estável (T_v objetivada = 450 °C) e com gradiente térmico ao longo do metal líquido em torno de 22 °C, o forno foi desligado e foi aberto o fluxo de ar comprimido com uma vazão aproximada de 12 l/min para resfriar a chapa molde.

A macroestrutura do lingote obtido encontra-se na Figura 5.5. O lingote apresentou grão colunares bastante grosseiros em relação ao experimento inicial com zinco puro (Figura 5.3), além de apresentar transição colunar/equiaxial, o que deve ter ocorrido devido ao experimento ter sido realizado utilizando o ar, ao invés da água para resfriar a chapa molde.

A Figura 5.6 apresenta as curvas de resfriamento do metal durante a solidificação, para as temperaturas medidas com os cinco termopares, TP1 na chapa molde e TP2, TP3, TP4 e TP5 posicionados ao longo do lingote.

Do gráfico apresentado na Figura 5.6 foi determinado o tempo local de solidificação ou tempo de passagem da isoterma solidus nas respectivas posições dos termopares, conforme apresentado na Tabela 5.1. A partir dos valores de t_{SL} e P foi construído o gráfico da Figura 5.7 (a). Por meio de uma regressão numérica, é obtida uma equação na forma logarítmica para o tempo local de solidificação em função da posição, $P = f(t_{SL})$, a qual foi derivada resultando a equação da velocidade $V_S = f(P)$. Os gráficos da Figura 5.8 apresentam o gradiente térmico local no líquido a frente da interface de solidificação, $G_{TL} = f(P)$ e a taxa de resfriamento em função da posição, $T = f(P)$.

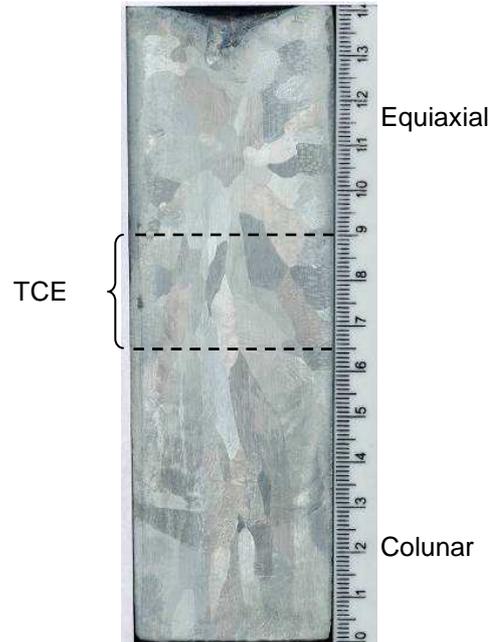


Figura 5.5 – Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 1º experimento monitorado: lingote de zinco.

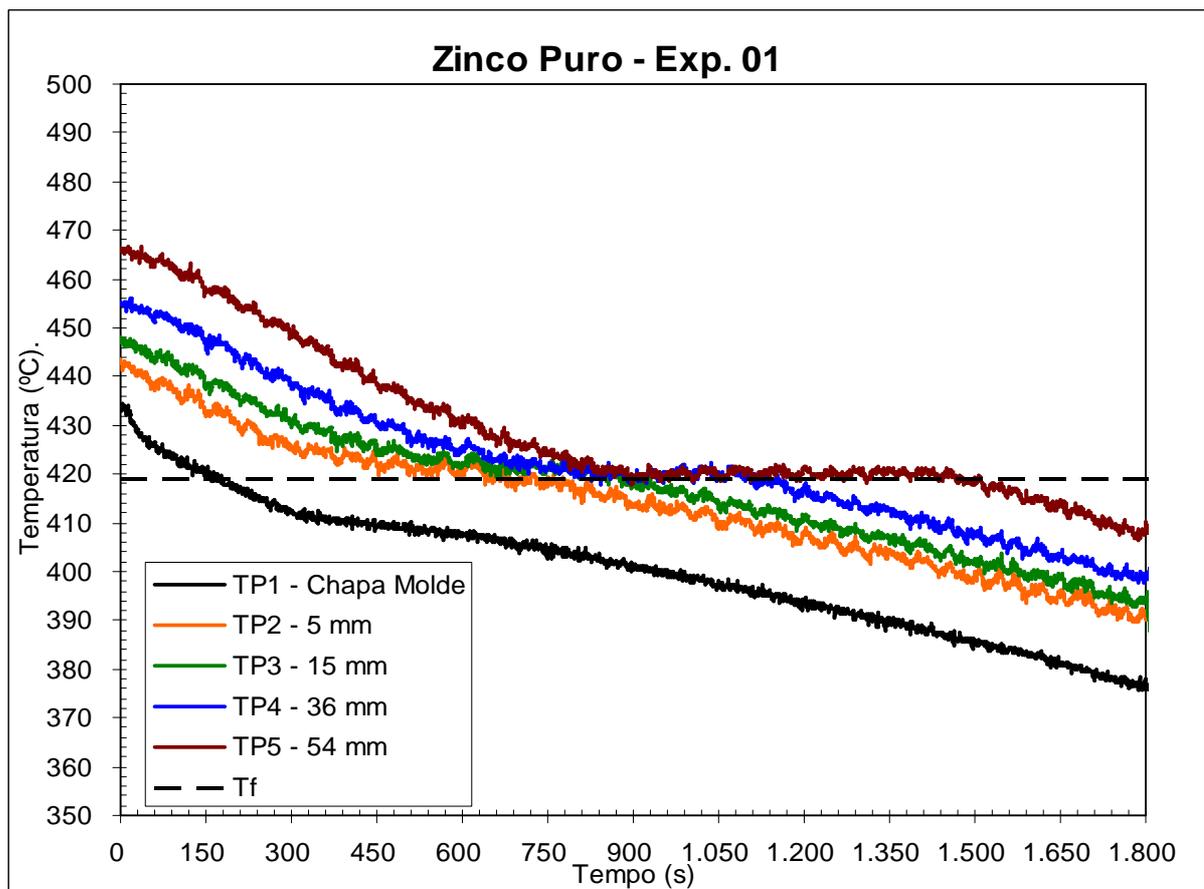


Figura 5.6 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 1º experimento monitorado realizado com zinco puro.

Tabela 5.1 – Tabela dos dados de solidificação do 1º experimento monitorado realizado com zinco puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	600	0,17	2,18	0,218	0,037
15	746	0,14	1,90	0,090	0,012
36	891	0,12	1,34	0,074	0,009
54	927	0,11			

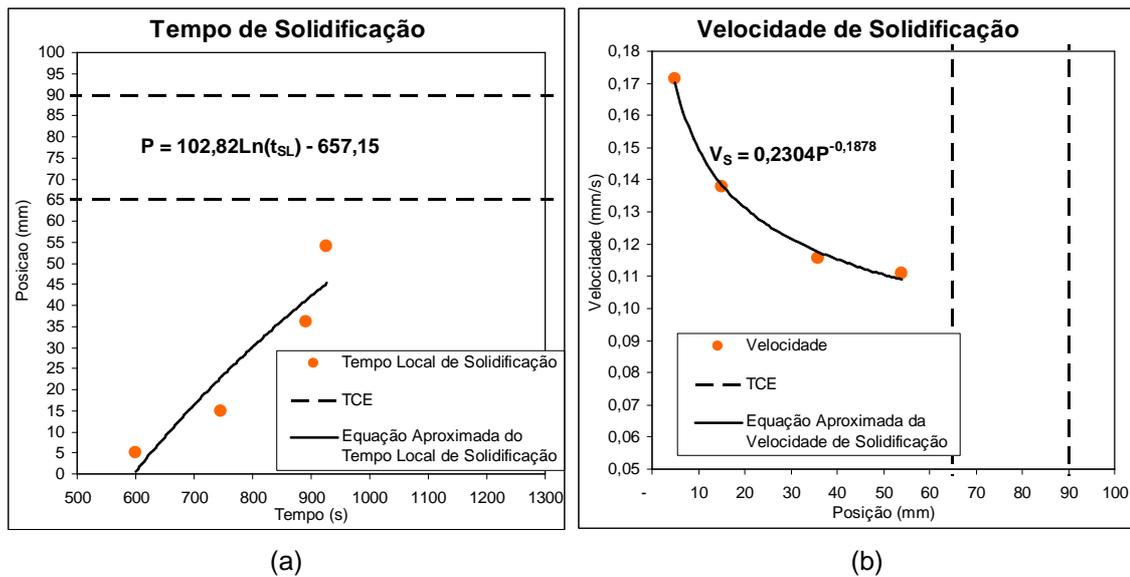


Figura 5.7 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 1º experimento com zinco puro.

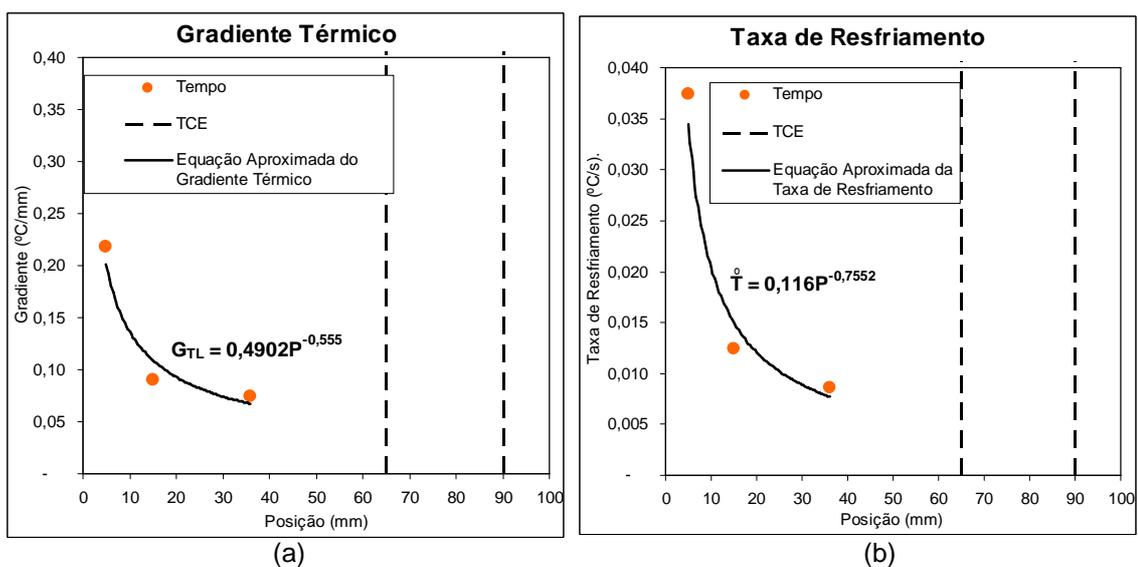


Figura 5.8 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 1º experimento com zinco puro.

Por volta da altura de 65 mm, ocorreu o início da transição colunar/equiaxial que, no primeiro experimento preliminar refrigerado a água, não ocorreu. Um dos fatores que ocasionou essa transição foi a baixa taxa de extração de calor (\dot{T}) e a existência de elevados gradientes térmicos no início do processo de solidificação (a temperatura ao longo do metal líquido se encontrava com uma variação de temperatura de aproximadamente 22 °C entre o primeiro e o último termopar). Isso fez com que a velocidade de solidificação (V_s) fosse lenta e, dessa forma, criando condições favoráveis para a nucleação de grãos equiaxiais à frente da interface de crescimento dos grãos colunares, bem como a perda de direcionalidade da extração de calor (aproximadamente 50 mm), refletindo em grãos inclinados em relação ao eixo vertical.

5.2.2. 2º Experimento com Zinco Puro

Esse experimento foi muito semelhante ao anterior, a lingoteira foi preparada e posicionada no forno e, no momento em que o metal líquido atingiu uma determinada homogeneidade na temperatura, o forno foi desligado e abriu-se o fluxo de ar comprimido com uma vazão de 12 l/min para resfriar a chapa molde.

A macroestrutura do lingote encontra-se na Figura 5.9 e na Figura 5.10 estão as curvas de resfriamento obtidas pelos termopares. Esse lingote apresentou grão colunares mais grosseiros em relação ao primeiro experimento completo. Os fatores que favoreceram isso são: a maior temperatura do metal líquido, que no primeiro foi de 465 °C e no segundo de 480 °C e a temperatura da chapa molde, que no primeiro foi de 435 °C e no segundo de 450 °C, além do tamanho do lingote que é menor em relação ao primeiro experimento. Por volta dos 65 mm de altura inicia-se a zona de transição colunar/equiaxial.

Do gráfico apresentado na Figura 5.10 foi retirada o tempo local de solidificação nas respectivas posições dos termopares (Tabela 5.2) e, a partir desses, foi construído o gráfico da Figura 5.11 (a). Por meio de uma regressão numérica, é obtida uma equação na forma logarítmica para o tempo local de solidificação em função da posição, a qual foi derivada resultando a equação da velocidade. Os gráficos da Figura 5.12 apresentam o gradiente térmico local e a taxa

de resfriamento e os gradientes térmicos no líquido à frente da interface de solidificação.

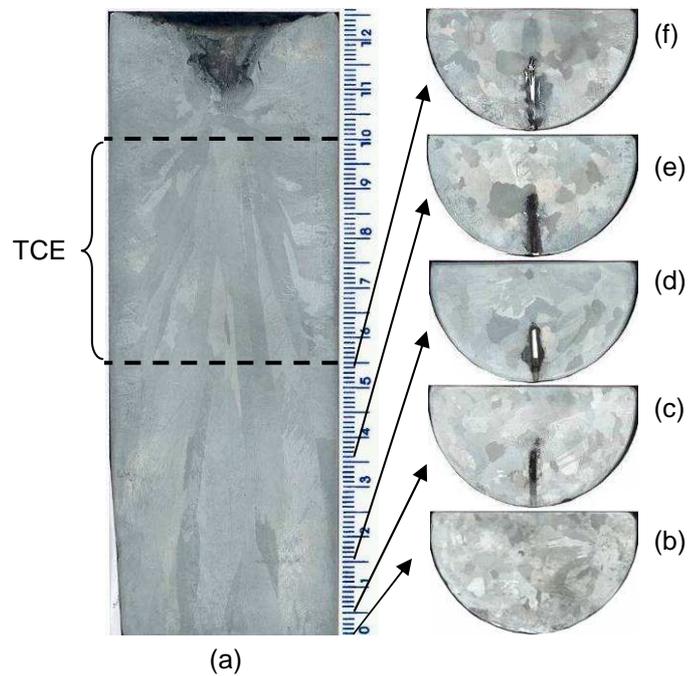


Figura 5.9 – (a) Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 2º experimento monitorado realizado com zinco puro, (b), (c), (d), (e) e (f) macroestrutura das secções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.

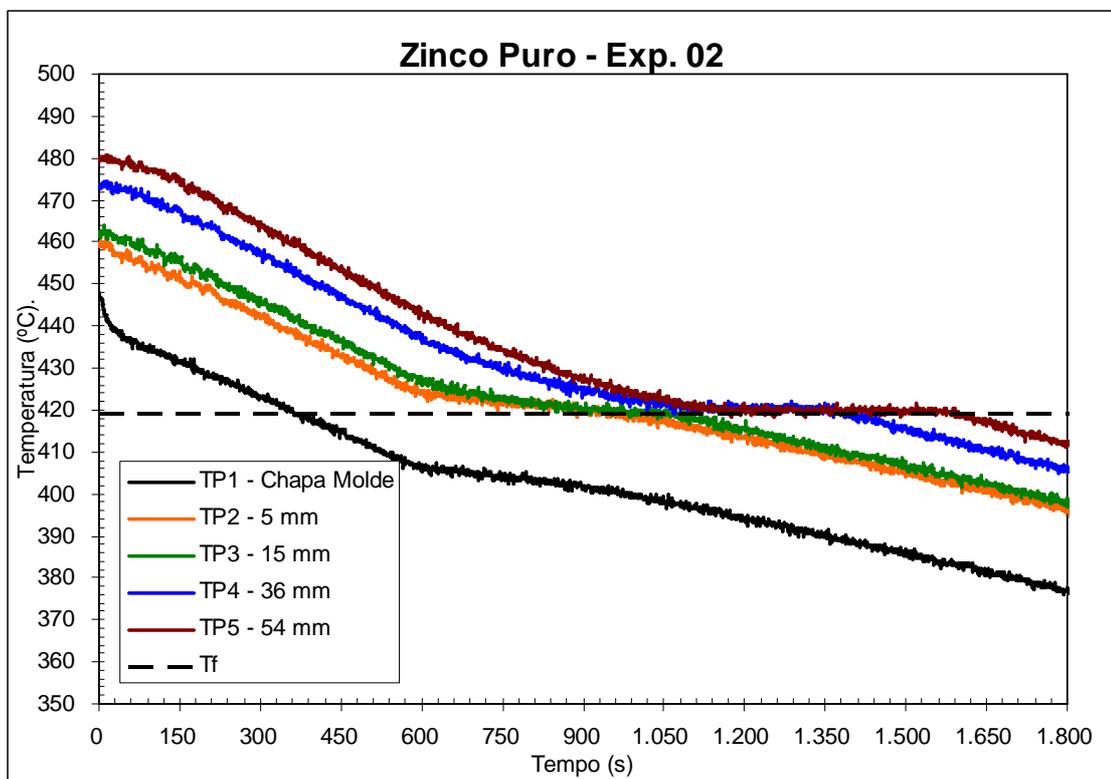


Figura 5.10 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.

Tabela 5.2 – Tabela dos dados de solidificação do 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	620	0,106	2,32	0,23	0,025
15	685	0,096	2,18	0,10	0,010
36	1087	0,060	1,60	0,09	0,005
54	1180	0,056			

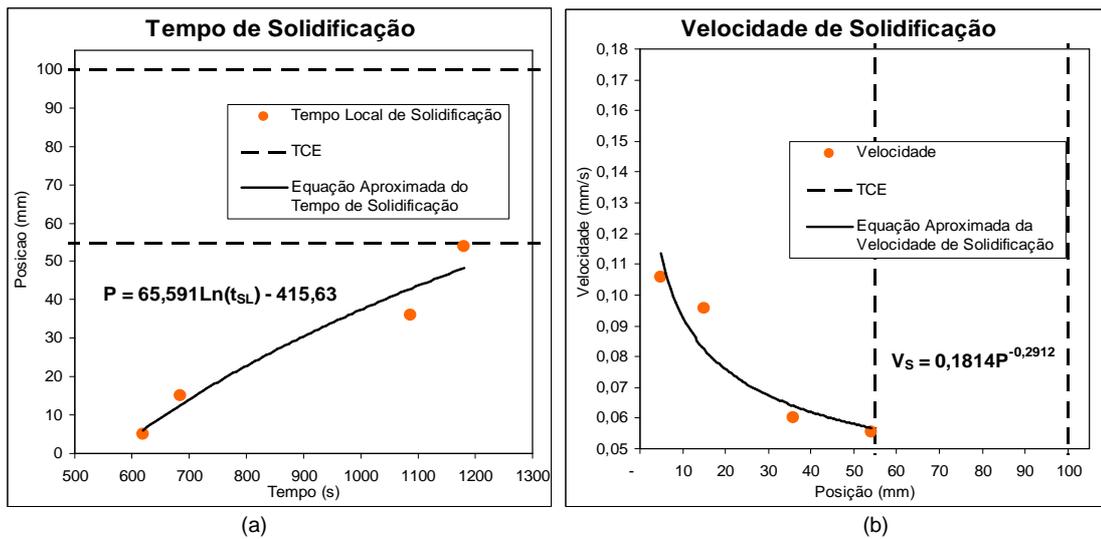


Figura 5.11 –(a) Tempo final de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.

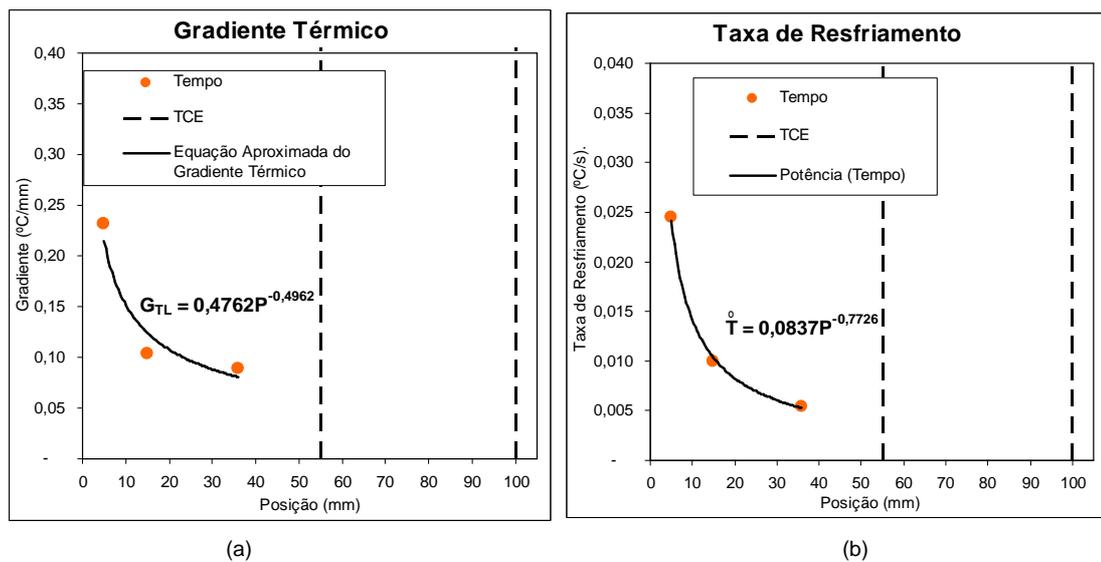


Figura 5.12 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com zinco puro.

5.2.3. 3º Experimento com Zinco Puro

A preparação deste experimento foi semelhante a dos anteriores sendo que a principal mudança está na vazão do ar comprimido que foi de 5 l/min para resfriar a chapa molde durante a solidificação.

A Figura 5.13 apresenta a macroestrutura do lingote obtido e o gráfico da Figura 5.14 apresenta as curvas de resfriamento que foram obtidas com os respectivos termopares. Esse lingote apresentou grãos colunares menos grosseiros em relação aos dois primeiros experimentos, sendo que a temperatura na chapa molde e gradientes térmicos no metal líquido foram idênticos ao experimento anterior. O início da TCE ocorreu por volta de 35 mm de altura.

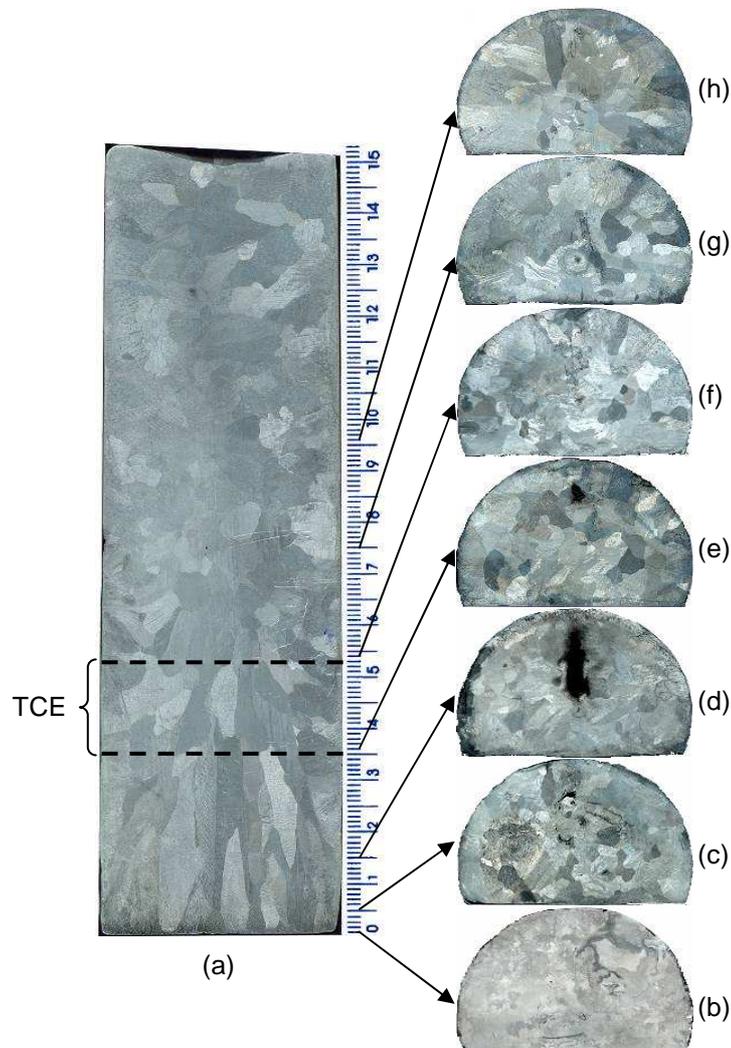


Figura 5.13 – (a) Macroestrutura colunar/equiaxial revelada na secção longitudinal no 3º experimento monitorado realizado com zinco puro, (b), (c), (d), (e) e (f) macroestrutura das seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36, 54, 75 e 96 mm.

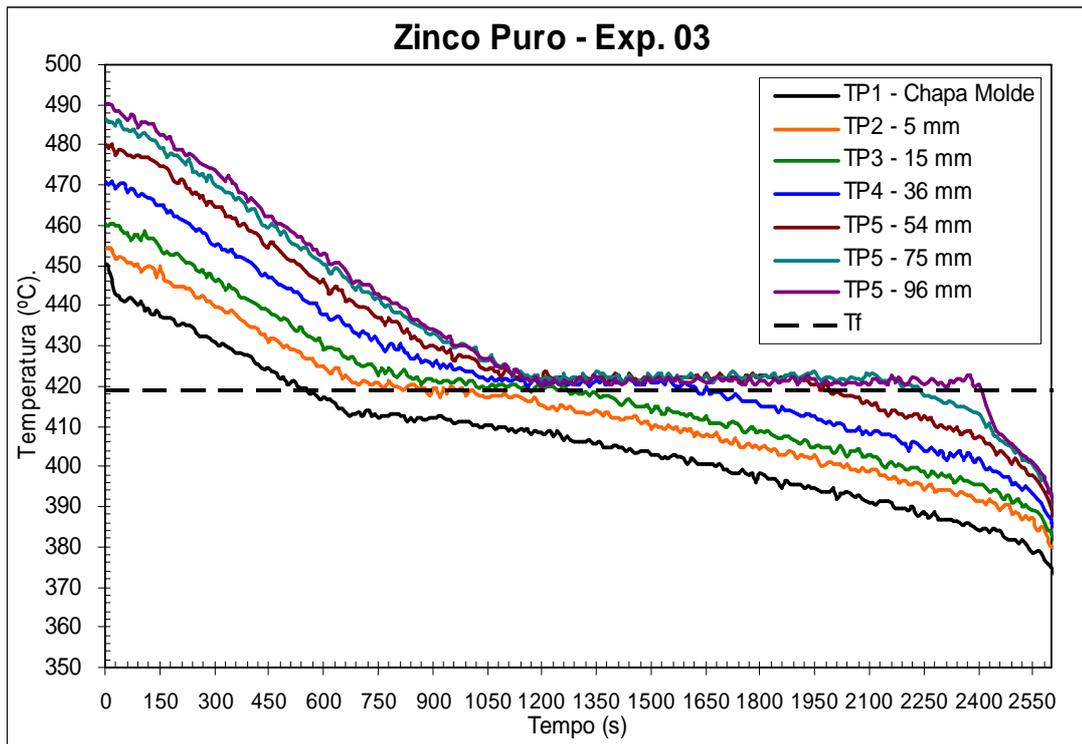


Figura 5.14 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.

Com o gráfico da Figura 5.14 foi determinado o tempo local de solidificação nas respectivas posições dos termopares, as velocidades de solidificação e os gradientes térmicos no líquido à frente da interface de solidificação, encontram-se na Tabela 5.3 e gráfico da Figura 5.15 (a). Os gráficos da Figura 5.16 apresentam o gradiente térmico local e a taxa de resfriamento.

Conforme se pode observar nos gráficos, a extração de calor no sistema foi bem menor que nas condições anteriores, refletindo em maiores tempos de solidificação, menores velocidades de solidificação e baixas taxas de resfriamento. Acredita-se que o refino dos grãos, principalmente na região colunar se deve a ação nucleante das impurezas rejeitadas a frente da interface sólido/líquido.

Tabela 5.3 – Tabela dos dados de solidificação do 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	830	0,132	1,98	0,198	0,026
15	1040	0,105	1,43	0,068	0,007
36	1190	0,092	0,80	0,044	0,004
54	1260	0,087			

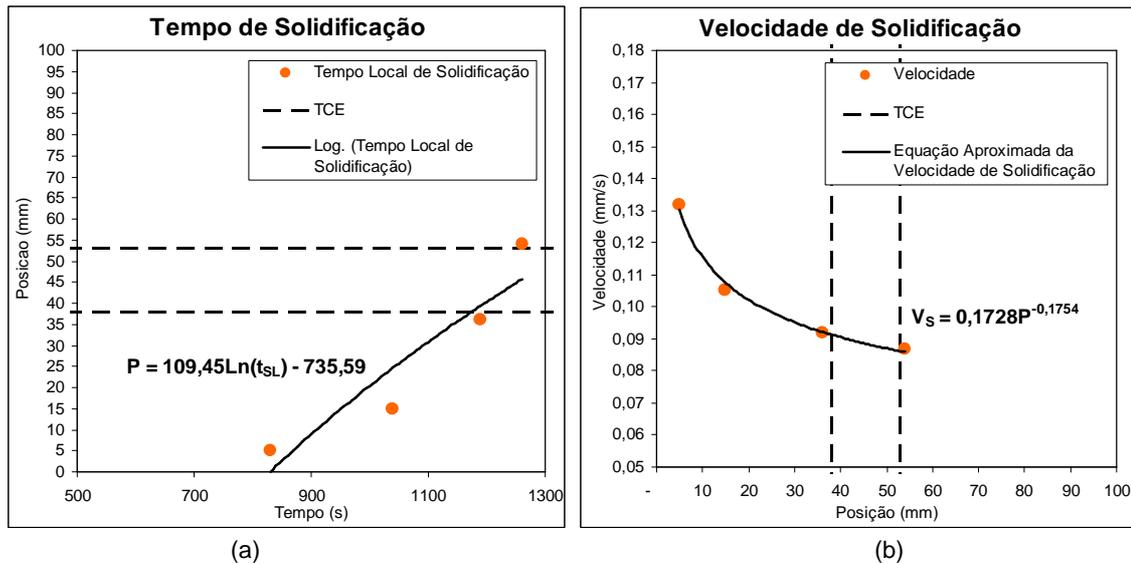


Figura 5.15 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente por termopares, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.

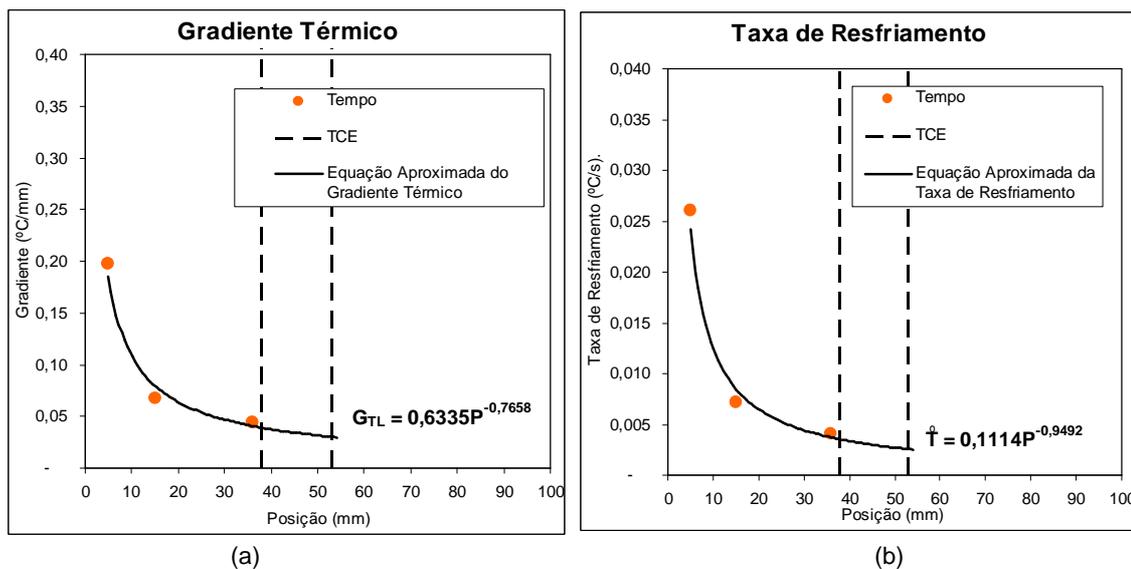


Figura 5.16 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com zinco puro.

5.2.4. Resumo dos Resultados Obtidos com Zinco Puro

Os resultados obtidos nos experimentos com zinco puro estão resumidos na Tabela 5.4, na Figura 5.17 está o gráfico que correlaciona a taxa de resfriamento com a transição colunar/equiaxial e na Figura 5.18 está o gráfico que correlaciona a taxa de resfriamento com o diâmetro médio de grão (TG).

Tabela 5.4 – Resumo dos resultados obtidos com os experimentos com zinco puro.

Zinco Puro			
	Zn EXP 01	Zn EXP 02	Zn EXP 03
Temperatura chapa molde (°C)	435,00	450,00	450,00
Temperatura inicial no TP2 (5 mm) (°C)	443,00	460,00	455,00
Temperatura inicial no TP3 (15 mm) (°C)	448,00	462,00	460,00
Temperatura inicial no TP4 (36 mm) (°C)	455,00	472,00	470,00
Temperatura inicial no TP5 (54 mm) (°C)	465,00	480,00	480,00
Temperatura inicial no TP6 (75 mm) (°C)	x	x	485,00
Temperatura inicial no TP7 (96 mm) (°C)	x	x	490,00
Gradiente térmico inicial (°C)	22,00	20,00	25,00
Vazão do ar comprimido (l/min)	12,00	12,00	5,00
Início TCE (mm)	65,00	55,00	35,00
Término TCE (mm)	90,00	100,00	53,00
Diâmetro médio de grão Base (mm)	x	4	3
Diâmetro médio de grão TP2 (mm)	x	4	4,5
Diâmetro médio de grão TP3 (mm)	x	6	5
Diâmetro médio de grão TP4 (mm)	x	8	6
Diâmetro médio de grão TP5 (mm)	x	6	4
Taxa de resfriamento TP 2 (°C/s)	0,037	0,025	0,026
Taxa de resfriamento TP 3 (°C/s)	0,012	0,010	0,007
Taxa de resfriamento TP 4 (°C/s)	0,009	0,005	0,004

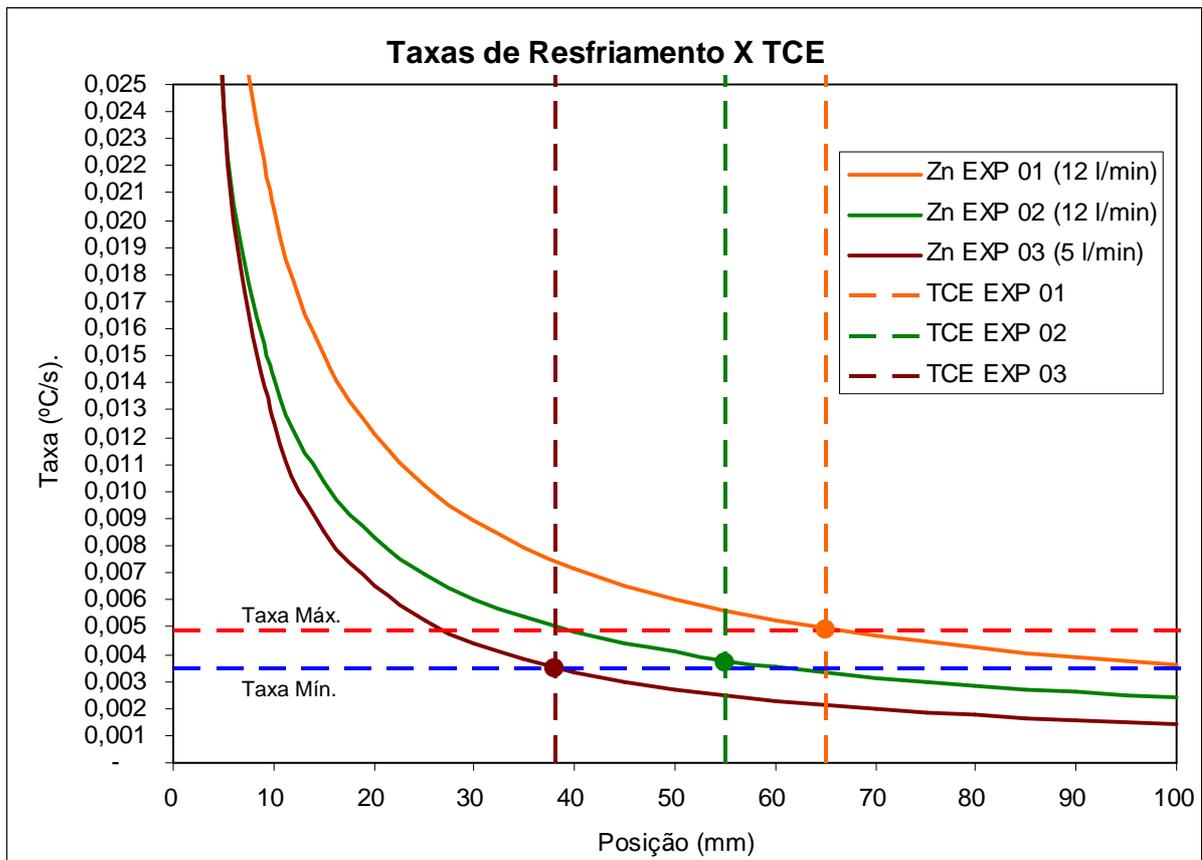


Figura 5.17 – Variação da taxa de resfriamento em função da distância a partir da interface e posicionamento da TCE.

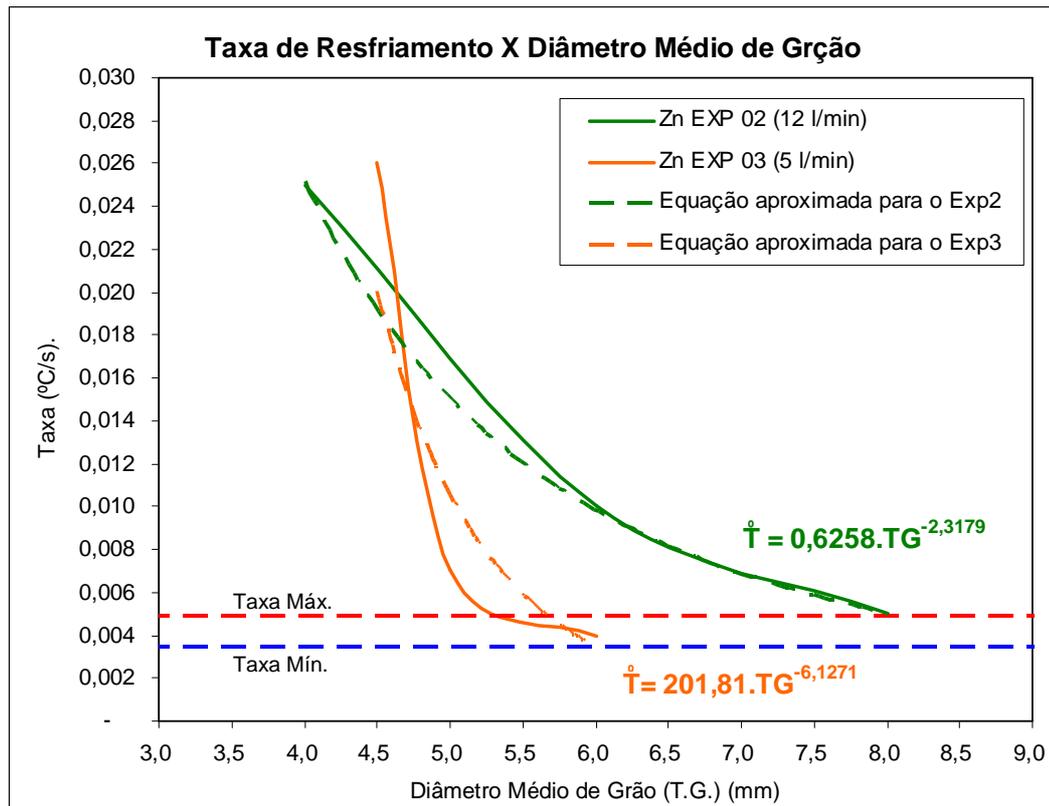


Figura 5.18 – Gráfico da Taxa de resfriamento X diâmetro médio de grão da região colunar para os experimentos realizados com o zinco puro.

O gráfico da Figura 5.18 mostra que a medida que a taxa de resfriamento diminui o tamanho de grão aumenta de acordo com o presente na bibliografia.

O experimento que apresentou maior região com grão colunares foi o primeiro (ZN EXP 01), e entre as diferenças que podem ser observadas com relação aos outros dois experimentos estão:

- A temperatura da chapa molde mais baixa;
- Gradiente térmico ao longo do metal líquido pequeno;
- Temperatura do metal líquido mais baixa;
- Taxa de resfriamento mais alta.

As taxas de resfriamento do segundo experimento foram menores do que a do primeiro, o que acarretou em grãos colunares mais grosseiros e em uma região de TCE mais longa.

O último experimento com zinco foi o que teve as menores taxas de resfriamento e a menor região colunar, mas não teve os grãos mais grosseiros como era de se esperar, isso pode ser explicado pela grande quantidade de imperfeições e impurezas que são visíveis na macroestrutura do lingote, em alguns locais do

lingote aparenta ter micro pedaços da pintura refratária misturada com o metal, essas imperfeições podem ter agido como catalisadores para a nucleação de grãos.

5.3. Experimentos com Alumínio

O alumínio utilizado nessa etapa possui grau de pureza de 99,7%, o que é relativamente baixa e, ao revelar a macroestrutura dos lingotes, foi possível observar uma grande quantidade de dendritas devido a essa baixa pureza, além da existência de camadas de oxido proveniente das superfícies dos lingotes brutos que foram fundidos para carregar a lingoteira.

Com o alumínio foram realizados quatro experimentos, dois utilizando a lingoteira de aço inoxidável montada com a chapa molde plana e dois montada com a chapa molde cônica. O procedimento foi muito semelhante ao utilizado com o zinco puro.

Foi realizada a preparação e montagem de todas as partes da lingoteira, e utilizou-se cinco termopares: um posicionado na chapa-molde, a 7 mm da interface metal/molde, e quatro posicionados ao longo do lingote, a 5, 15, 36 e 54 mm da interface metal/molde (em alguns casos também foi posicionado um termopar a 75 mm), após isso a lingoteira foi carregada e o sistema de resfriamento conectado.

Para esses experimentos a temperatura de vazamento utilizada foi 10% superior a temperatura de fusão, ou seja, $T_V = 720 \text{ }^\circ\text{C}$ e o para iniciar o processo de solidificação o forno foi desligado no momento em que o gradiente térmico dentro do metal líquido encontrava-se estável e o menor possível.

5.3.1. 1º Experimento com Alumínio Puro

Para esse experimento foi utilizada a lingoteira de aço inoxidável com a chapa molde plana. E foi realizada a mesma preparação utilizada nos demais experimentos. Para o processo de solidificação foi utilizado uma vazão de ar comprimido de 5 l/min para resfriar a chapa molde.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de resfriamento do metal durante a solidificação, para as temperaturas medidas com os cinco termopares, TP1 na chapa molde e TP2, TP3, TP4 e TP5 posicionados ao longo do lingote.

A macroestrutura revelada do lingote obtido nesse experimento, Figura 5.20, apresenta grãos bastante grosseiros. Nas seções transversais da região colunar o

tamanho varia entre 6 e 15 mm, e na região equiaxial entorno de 4 a 6 mm. A uma grande quantidade de dendritas que são perceptíveis na macroestrutura, a formação delas é decorrente do excesso de impurezas contidas no metal. O início da TCE ocorre por volta de 22 mm de altura.

Na Figura 5.19 estão as curvas de resfriamento de onde foi retirada o tempo local de solidificação nas respectivas posições dos termopares e os gradientes térmicos no líquido à frente da interface de solidificação, esses dados encontram-se na Tabela 5.5 e, a partir deles, foi construído o gráfico da Figura 5.21 (a). Por meio de uma regressão numérica, é obtida uma equação na forma logarítmica para o tempo local de solidificação em função da posição, $t_{SL} = f(P)$. Na Figura 5.21 (b) está o gráfico da velocidade resultante da derivada da equação $t_{SL} = f(P)$ onde é retirada a equação $V_s = 0,2493P^{-0,1415}$. Os gráficos da Figura 5.22 apresentam o gradiente térmico local e a taxa de resfriamento.

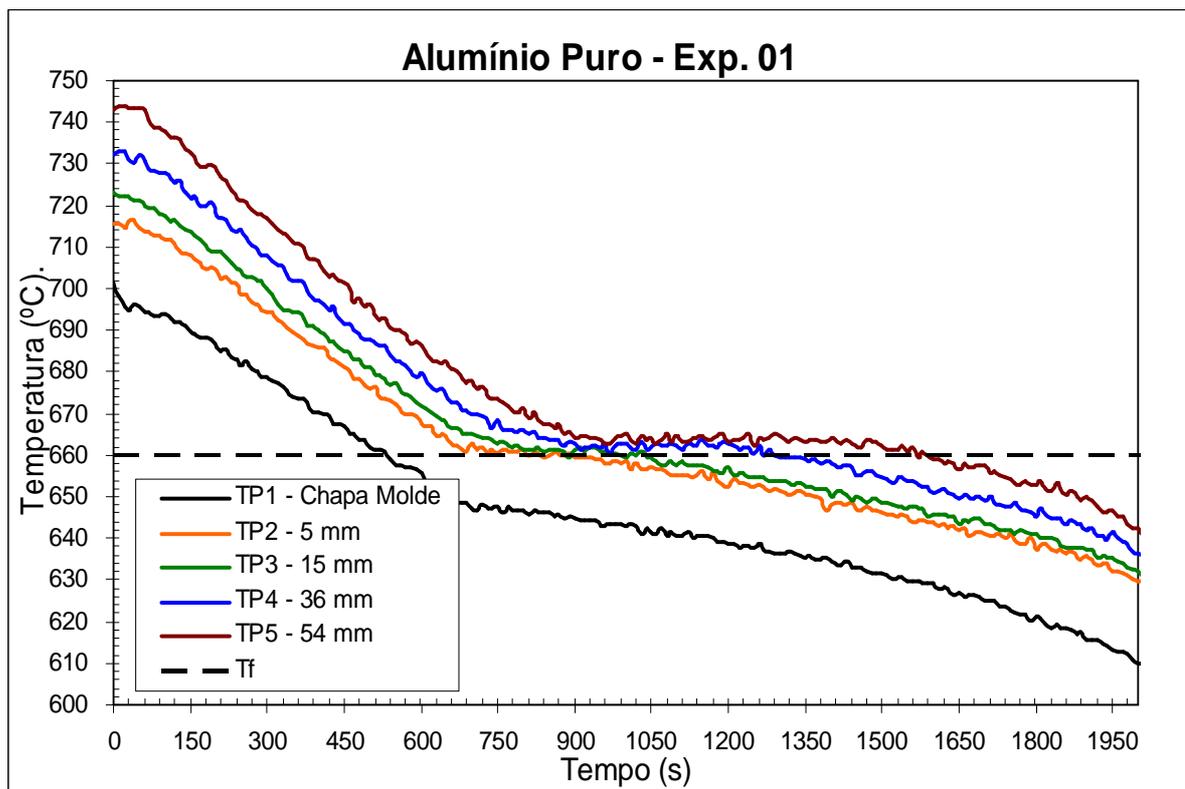


Figura 5.19 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

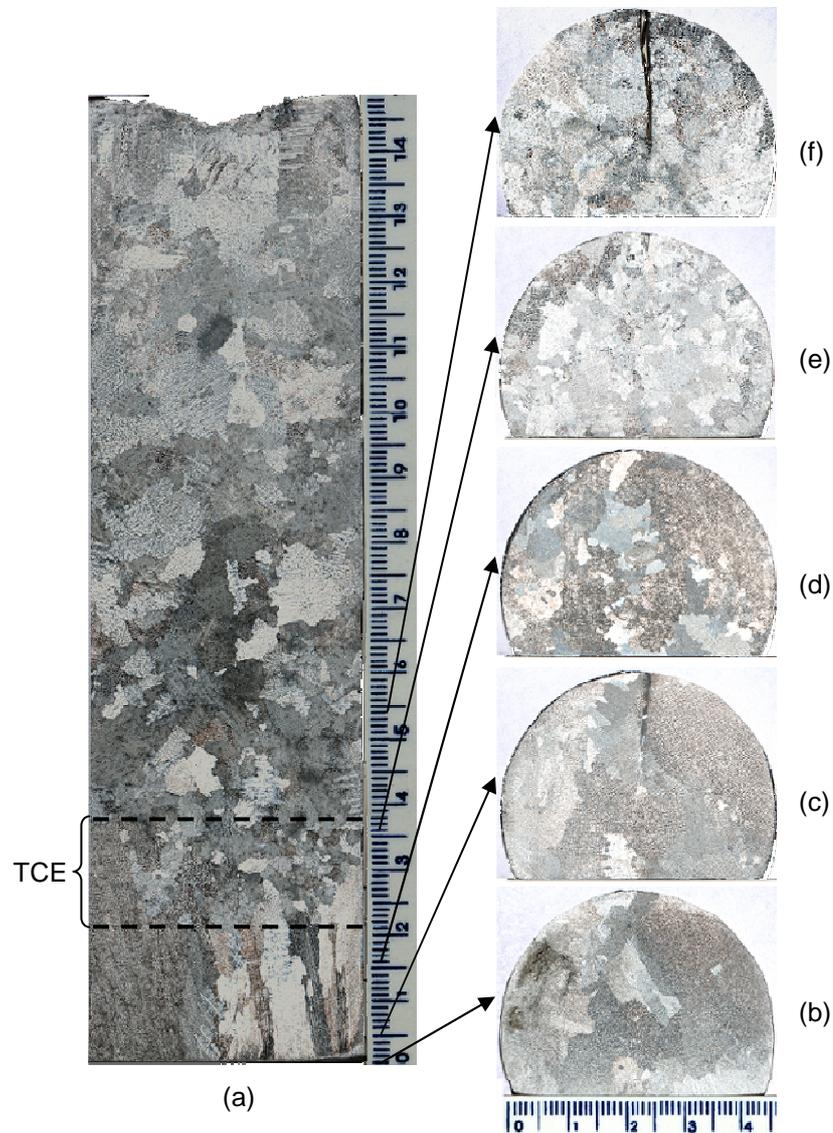


Figura 5.20 – Macro estrutura revelada do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.

Tabela 5.5 – Tabela dos dados de solidificação do 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

<i>P</i> (mm)	<i>t_{SL}</i> (s)	<i>V_S</i> (mm/s)	<i>DT</i> (°C)	<i>G_{TL}</i> (°C/mm)	<i>Ṫ</i> (°C/s)
5	710	0,198	2,00	0,20	0,04
15	830	0,170	1,94	0,092	0,016
36	930	0,151	1,15	0,064	0,010
54	1000	0,141			

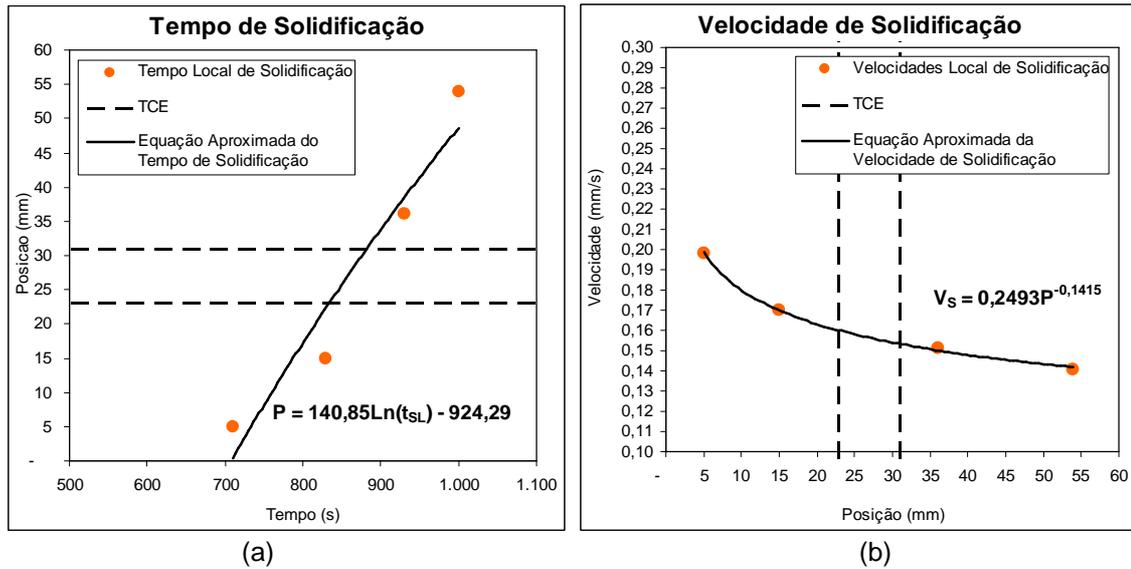


Figura 5.21 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

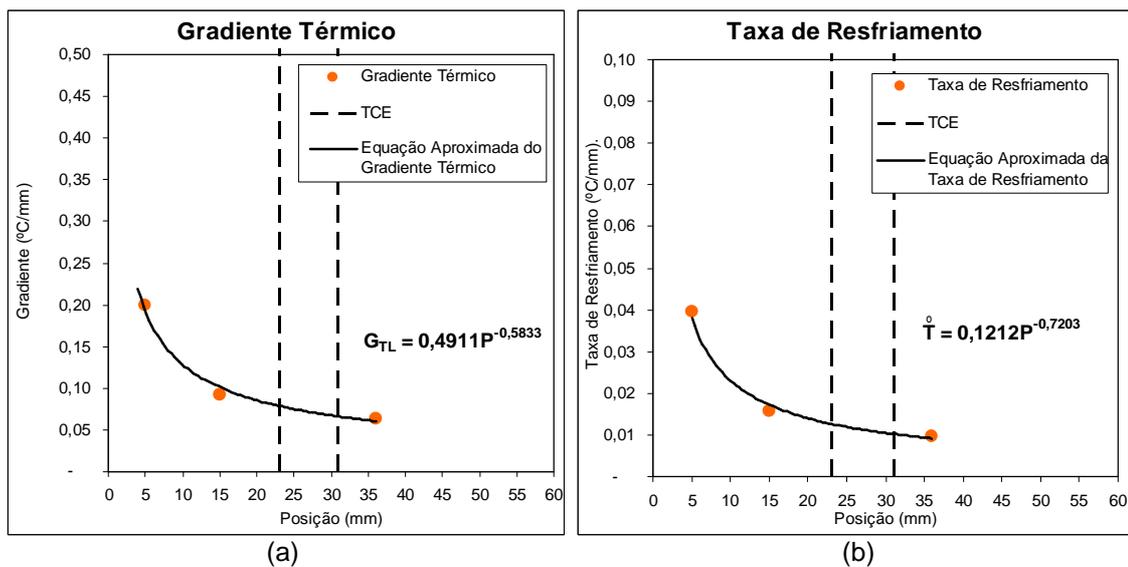


Figura 5.22 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 1º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

5.3.2. 2º Experimento com Alumínio Puro

Nesse experimento a chapa molde plana foi utilizada com a mesma preparação dos experimento anterior, porém utilizando uma vazão de ar comprimido de 12 l/min para resfriar a base durante a solidificação.

A Figura 5.23 apresenta as curvas de resfriamento do metal durante a

solidificação, para as temperaturas medidas com os cinco termopares, TP1 na chapa molde e TP2, TP3, TP4 e TP5 posicionados ao longo do lingote. No final desse experimento houve um problema no software e parte dos dados não foram registrados, porém, o instante em que aconteceu o erro o ultimo termopar (TP5) já registrava a temperatura de solidificação, dessa maneira não foi comprometida a análise dos resultados de onde são obtidos, utilizando a mesma seqüência de passos dos experimento anterior, os dados para a construção da Tabela 5.6 e dos demais gráficos presentes nas Figura 5.25 (de onde é obtida a equação $V_S = 0,283P^{-0,1744}$) e Figura 5.26.

Na macro estrutura do lingote, Figura 5.24, apresenta grãos grosseiros porém de tamanho inferior ao experimento anterior. A TCE ocorre entre 25 e 30 mm. Nas seções transversais da região colunar o diâmetro médio de grão fica no entorno de 3 mm, e na região equiaxial entorno de 2 mm. A uma grande quantidade de dendritas que são perceptíveis na macroestrutura, a formação delas é decorrente do excesso de impurezas contidas no metal.

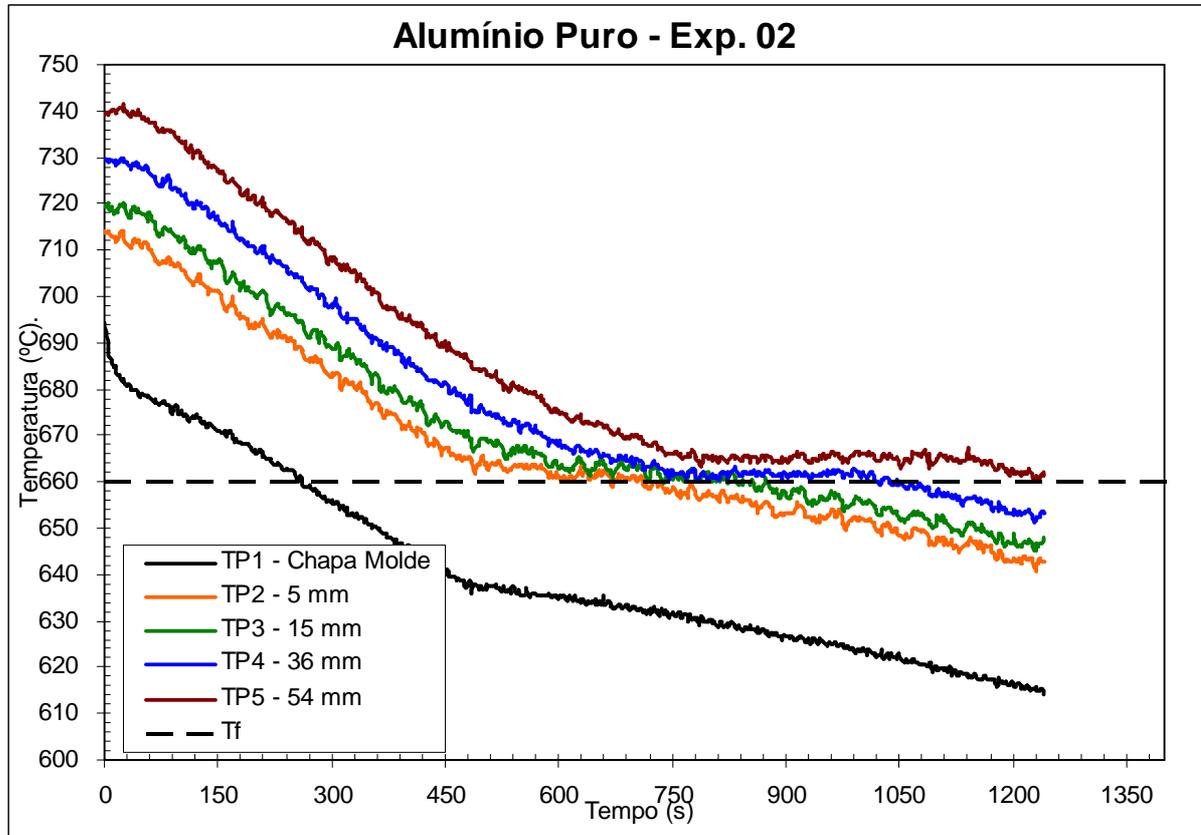


Figura 5.23 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

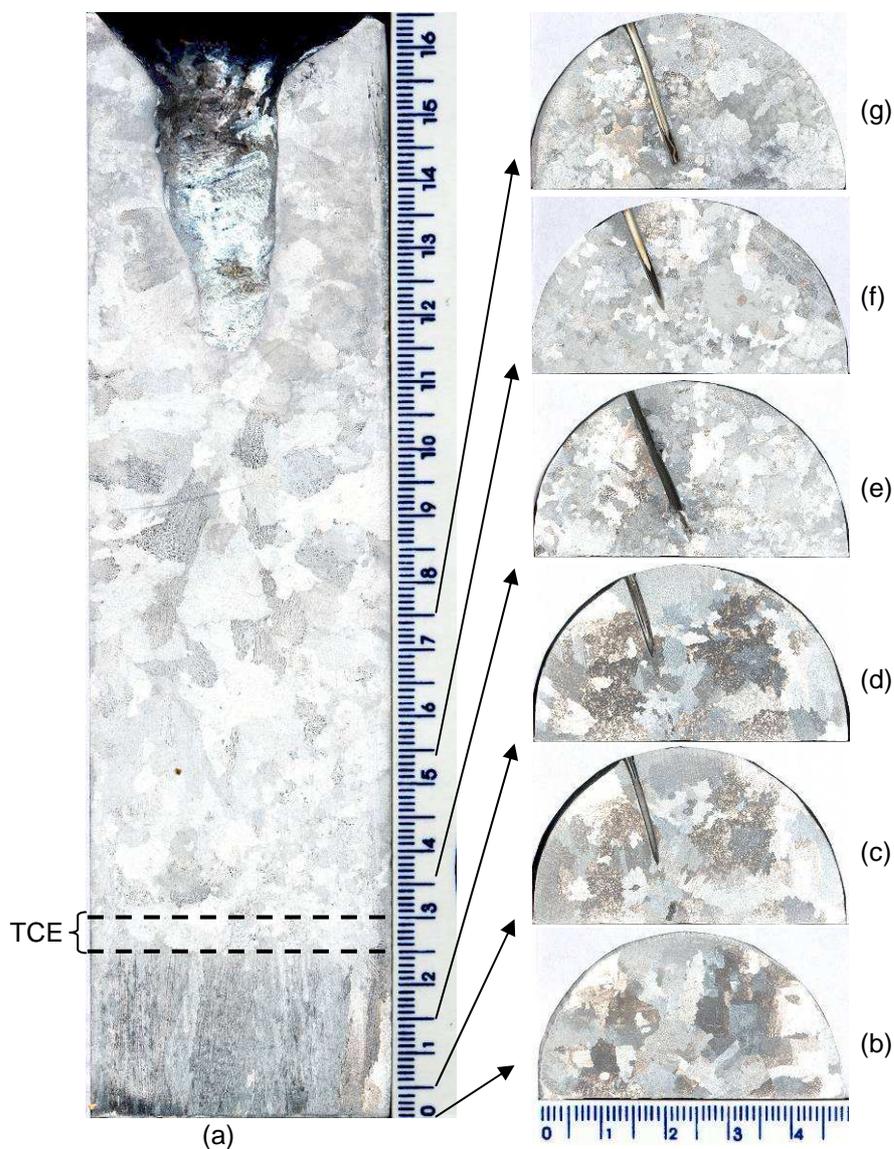


Figura 5.24 – Macro estrutura revelada do 2º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e), (f) e (g) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36, 54 e 75 mm.

Tabela 5.6 – Tabela dos dados de solidificação do segundo experimento com Al.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	542	0,210	3,51	0,351	0,074
15	624	0,183	3,12	0,149	0,027
36	768	0,149	2,68	0,149	0,022
54	808	0,141			

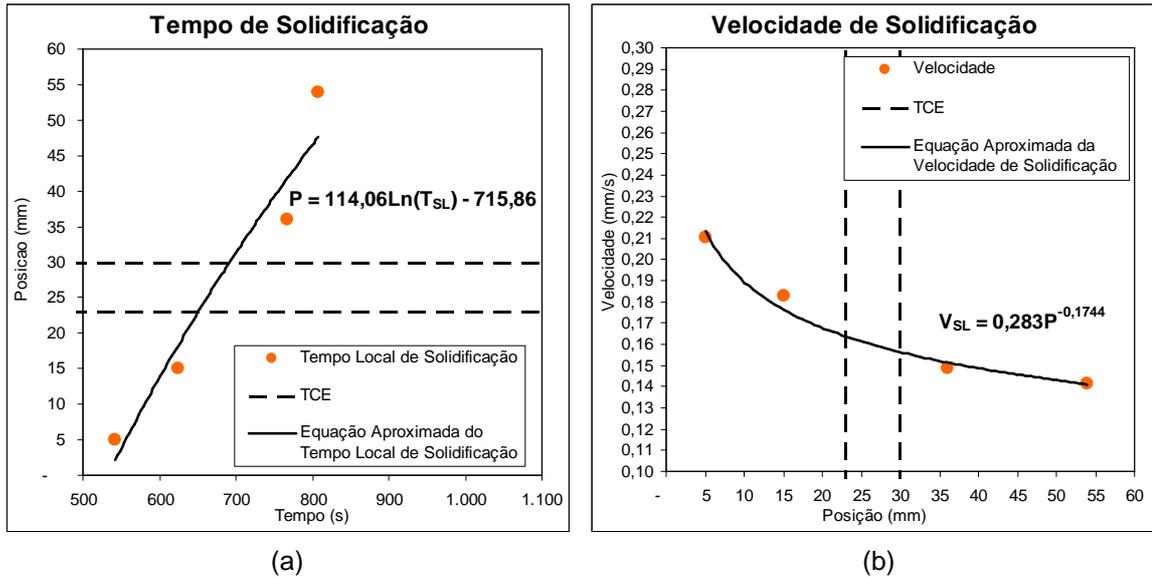


Figura 5.25 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva á aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

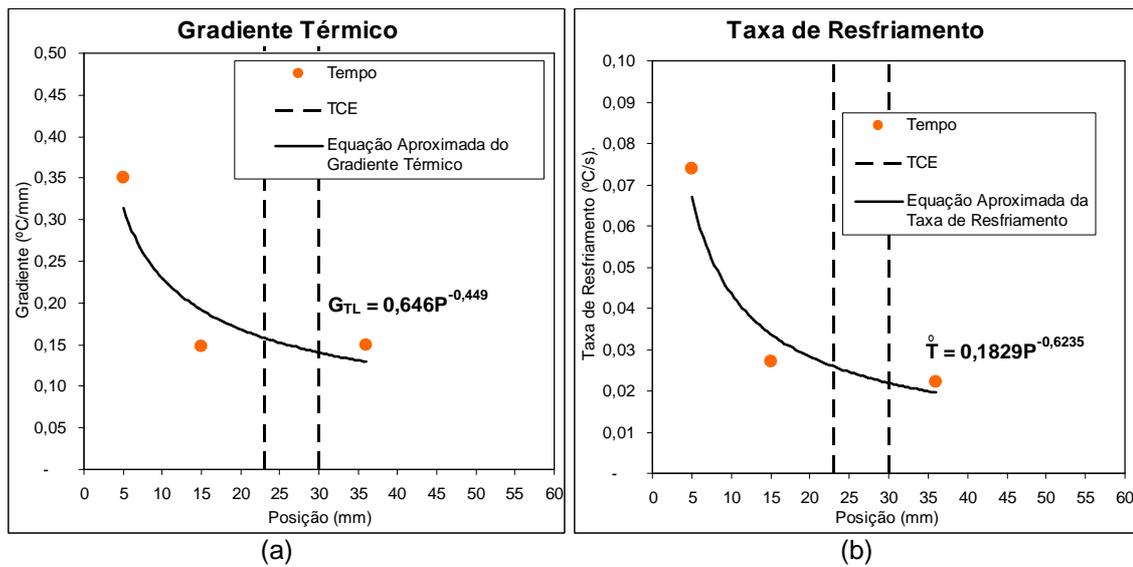


Figura 5.26 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 2º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

5.3.3. 3º Experimento com Alumínio Puro

Nesse experimento foi utilizada a chapa molde cônica e no resfriamento da base foi utilizado ar comprimido com uma vazão de 12 l/min.

Na Figura 5.27 está o gráfico das curvas de resfriamento do metal durante a solidificação, para as temperaturas medidas com os seis termopares, TP1 na chapa molde e TP2, TP3, TP4 TP5 e TP6 posicionados ao longo do lingote. Desse gráfico

foi retirada o tempo local de solidificação nas respectivas posições dos termopares e os gradientes térmicos no líquido à frente da interface de solidificação, esses dados encontram-se na Tabela 5.7 e, a partir deles, foi construído o gráfico da Figura 5.29 (a), posição versus tempo, de onde foi obtido a equação da velocidade, $V_s = 0,2943P^{-0,1353}$. Os gráficos da Figura 5.30 apresentam o gradiente térmico local e a taxa de resfriamento.

Na Figura 5.28 está a macro estrutura do lingote obtido. A TCE ocorre entre 14 e 26 mm. O diâmetro médio dos grãos nas seções transversais da região colunar variam entre 3 e 4 mm, e na região equiaxial ficam no entorno de 2 mm, e, devido a chapa molde possuir outra configuração os grãos colunares da parede ficaram mais longo e mais grosseiros, mantiveram um diâmetro médio próximo de 8 mm.

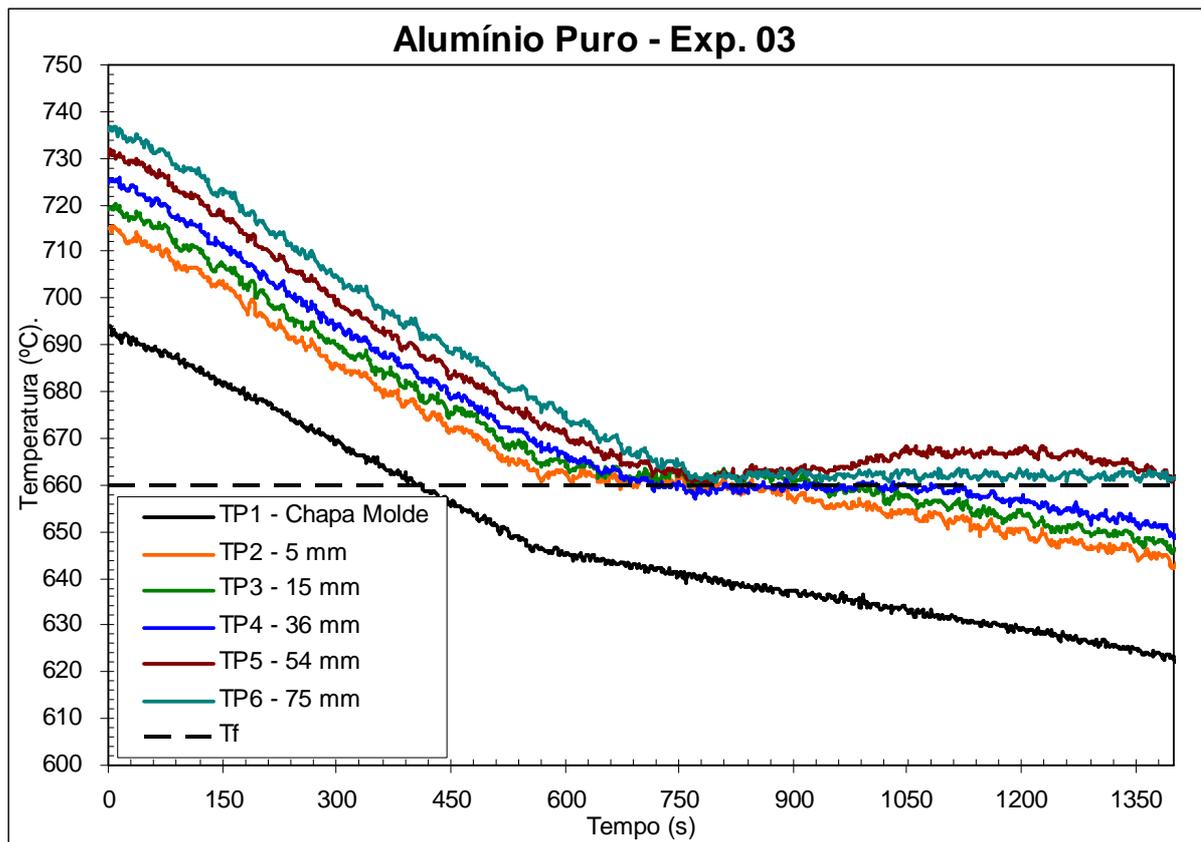


Figura 5.27 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

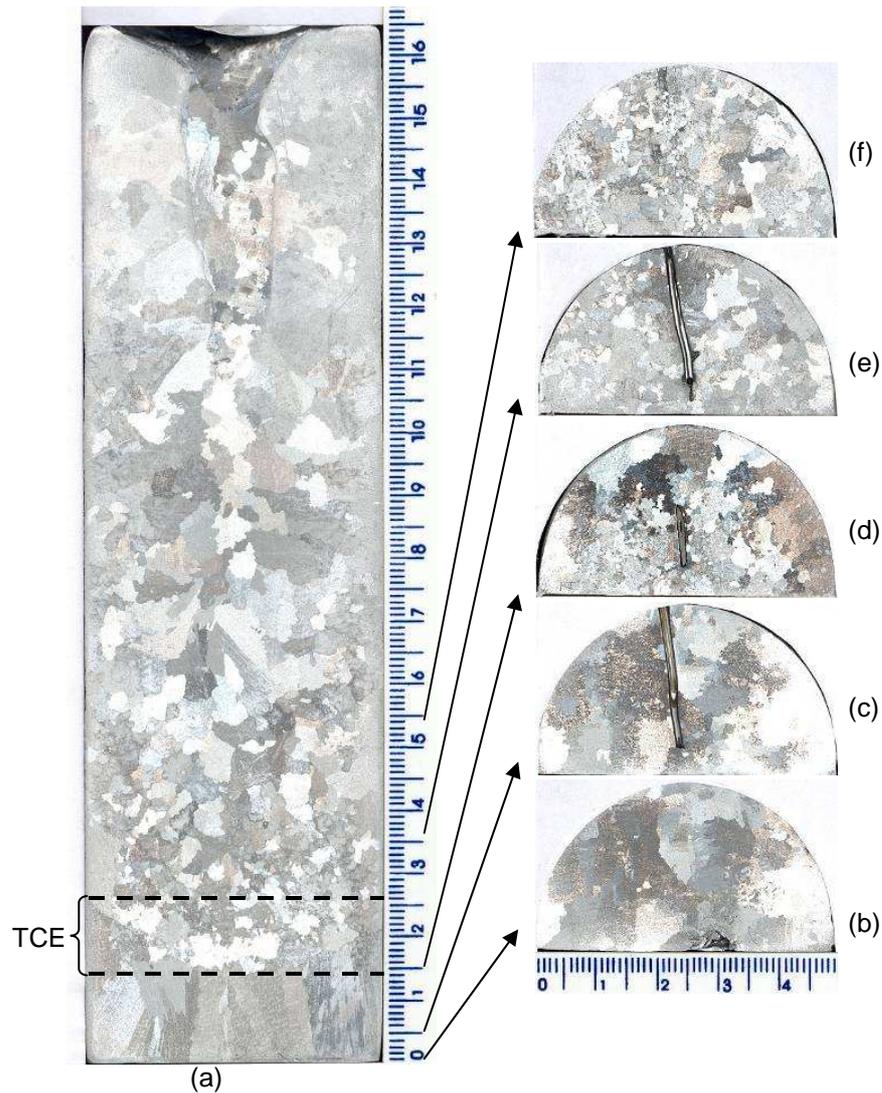


Figura 5.28 – Macro estrutura revelada do 3º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.

Tabela 5.7 – Tabela dos dados de solidificação do terceiro experimento com Al.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	588	0,239	2,75	0,275	0,066
15	700	0,201	2,20	0,108	0,022
36	782	0,180	1,54	0,086	0,15
54	808	0,174			

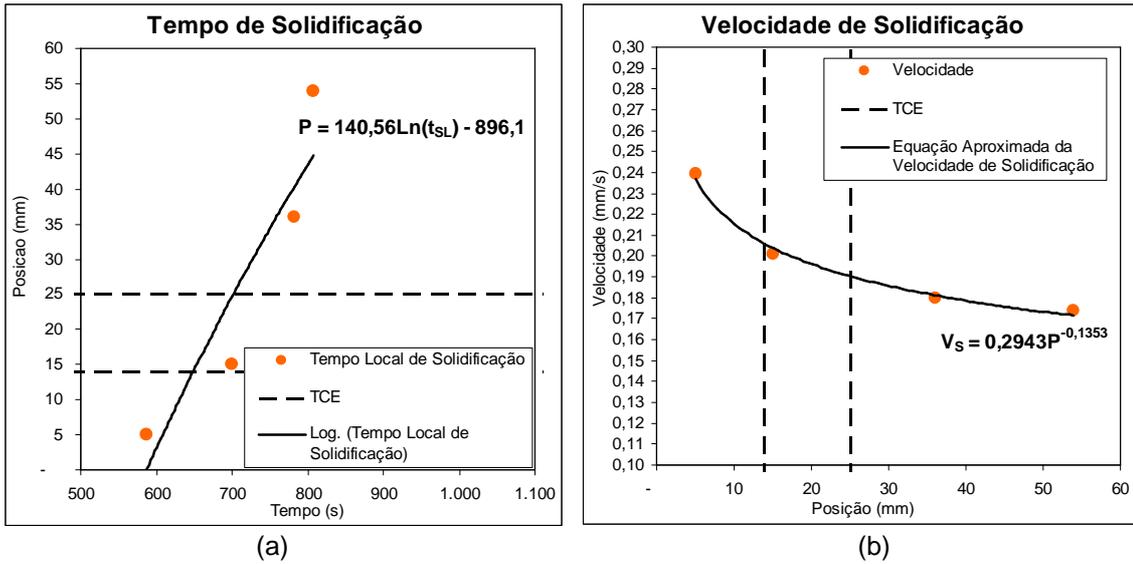


Figura 5.29 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

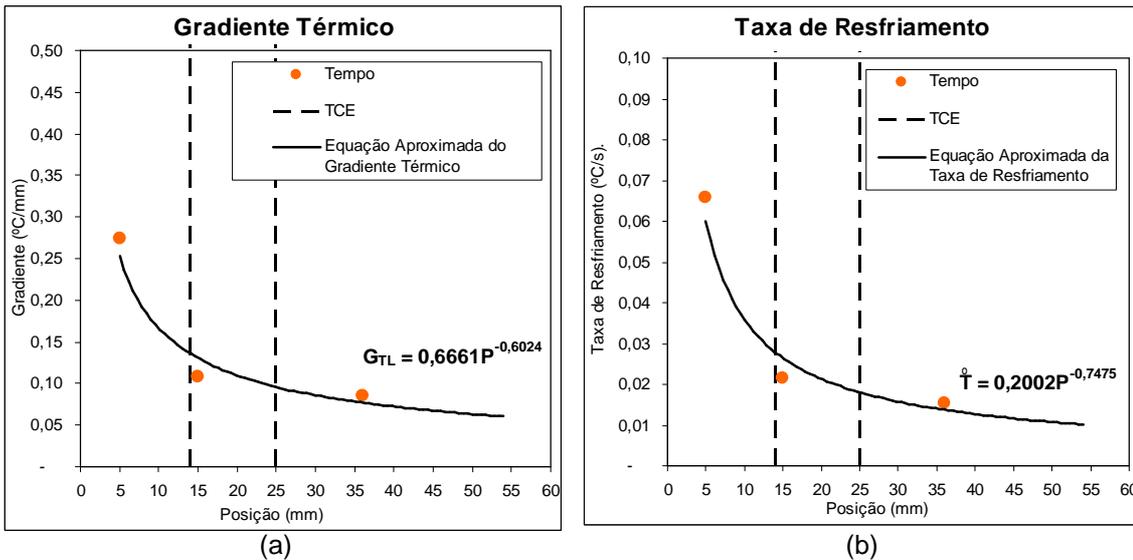


Figura 5.30 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 3º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

5.3.4. 4º Experimento com Alumínio Puro

Esse experimento foi realizado utilizando a chapa molde cônica e, para resfriar a base durante a solidificação, uma vazão de ar comprimido de 5 l/min.

Na Figura 5.31 está as curvas de resfriamento do metal durante a solidificação, para as temperaturas medidas com os seis termopares, TP1 na chapa

molde e TP2, TP3, TP4 TP5 e TP6 posicionados ao longo do lingote, de onde foi retirada o tempo local de solidificação nas respectivas posições dos termopares e os gradientes térmicos no líquido à frente da interface de solidificação, esses dados encontram-se na Tabela 5.8 e, a partir deles, foi construído o gráfico da Figura 5.33 (a), posição versus tempo, de onde foi obtida a equação da velocidade, $V_s = 0,3202P^{-0,1361}$. Os gráficos da Figura 5.34 apresentam o gradiente térmico local e a taxa de resfriamento.

Na Figura 5.32 está a macro estrutura revelada do lingote obtido nesse experimento encontra-se na. A TCE ocorre entre 12 e 18 mm. O diâmetro médio dos grãos nas seções transversais da região colunar é entorno de 5 mm, e na região equiaxial entorno de 2 mm, e, assim como no terceiro experimento com alumínio os grãos colunares da parede ficaram mais longo e mais grosseiros.

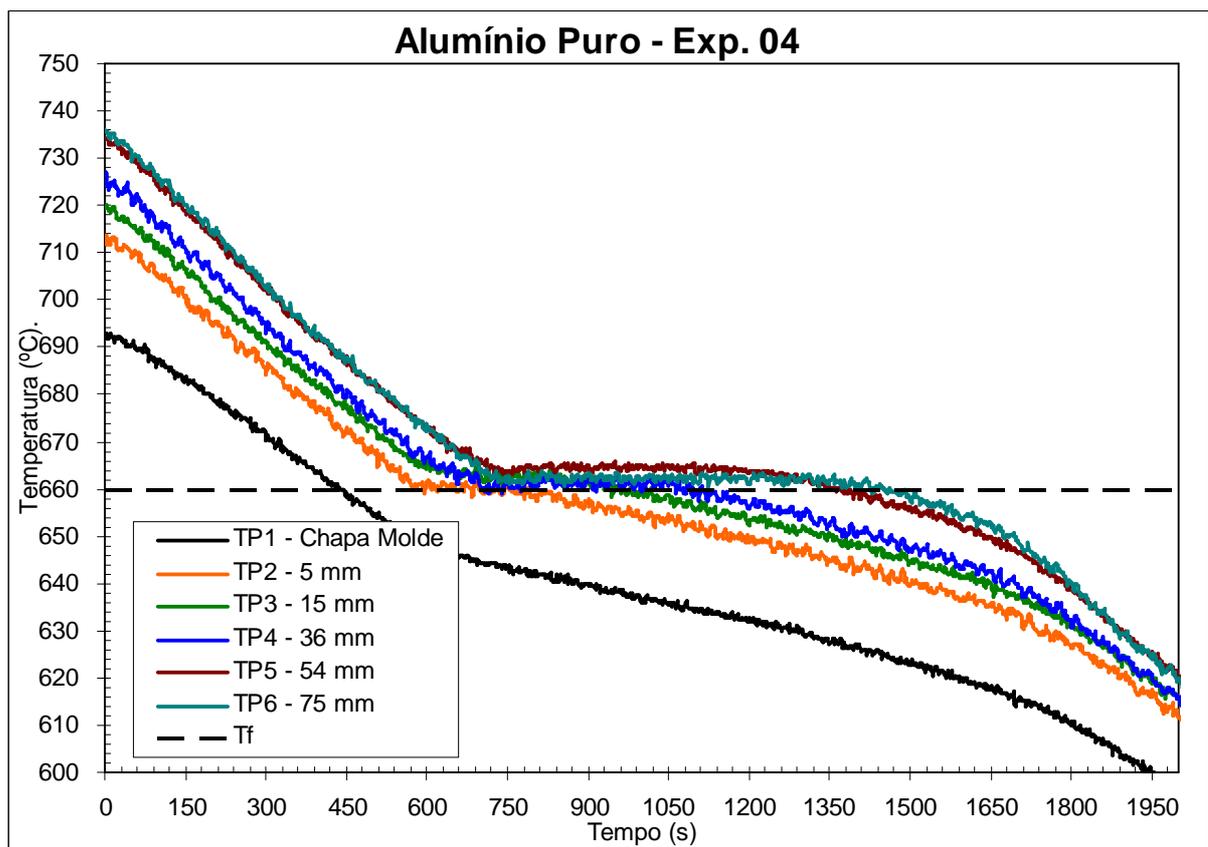


Figura 5.31 – Curvas de resfriamento durante a solidificação do 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

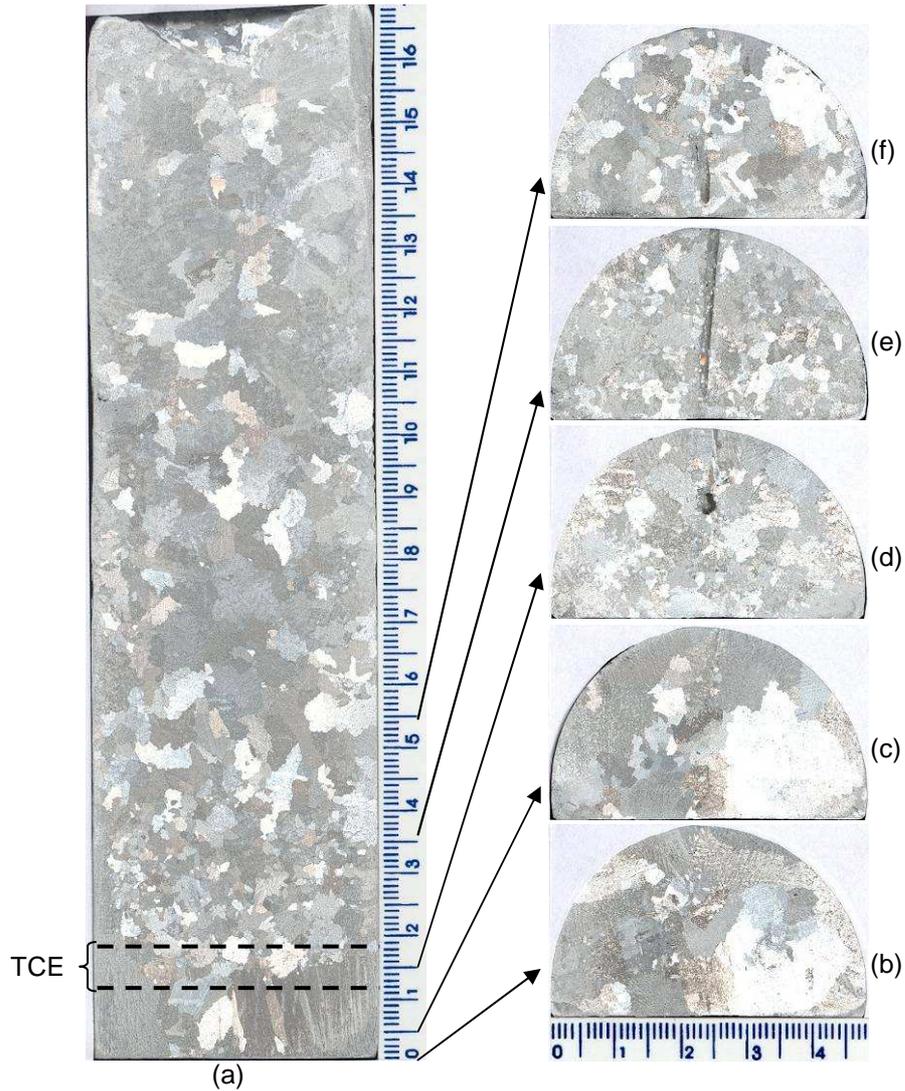


Figura 5.32 – Macro estrutura revelada do 4º experimento completo com alumínio puro: (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0, 5, 15, 36 e 54 mm.

Tabela 5.8 – Tabela dos dados de solidificação do 4º experimento completo com alumínio puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	572	0,257	1,51	0,151	0,039
15	664	0,221	1,53	0,073	0,016
36	734	0,200	1,14	0,063	0,013
54	800	0,184			

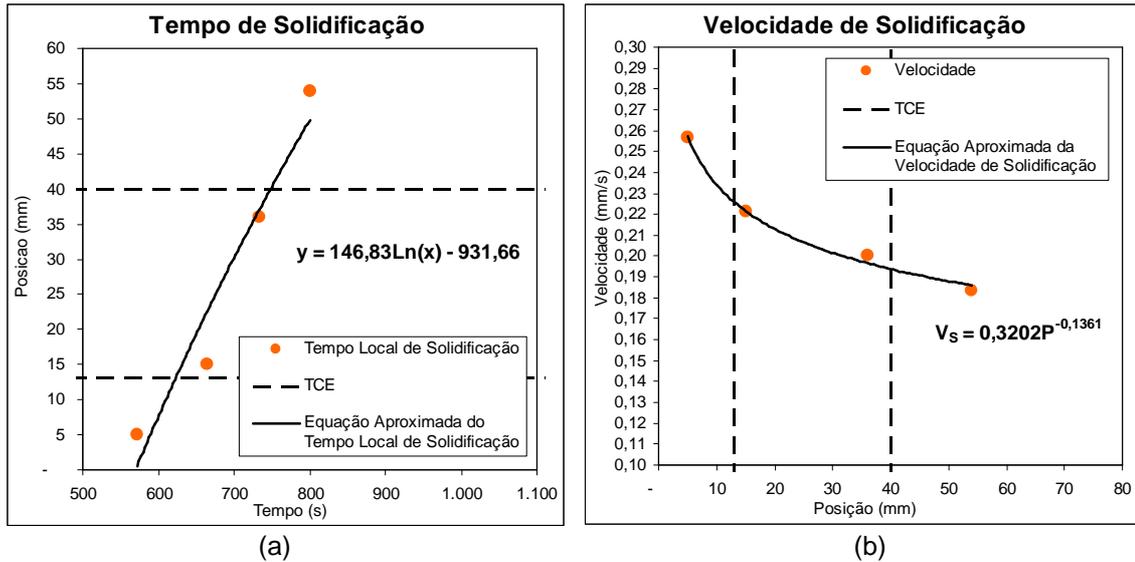


Figura 5.33 – (a) Tempo local de solidificação e (b) velocidade de solidificação. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

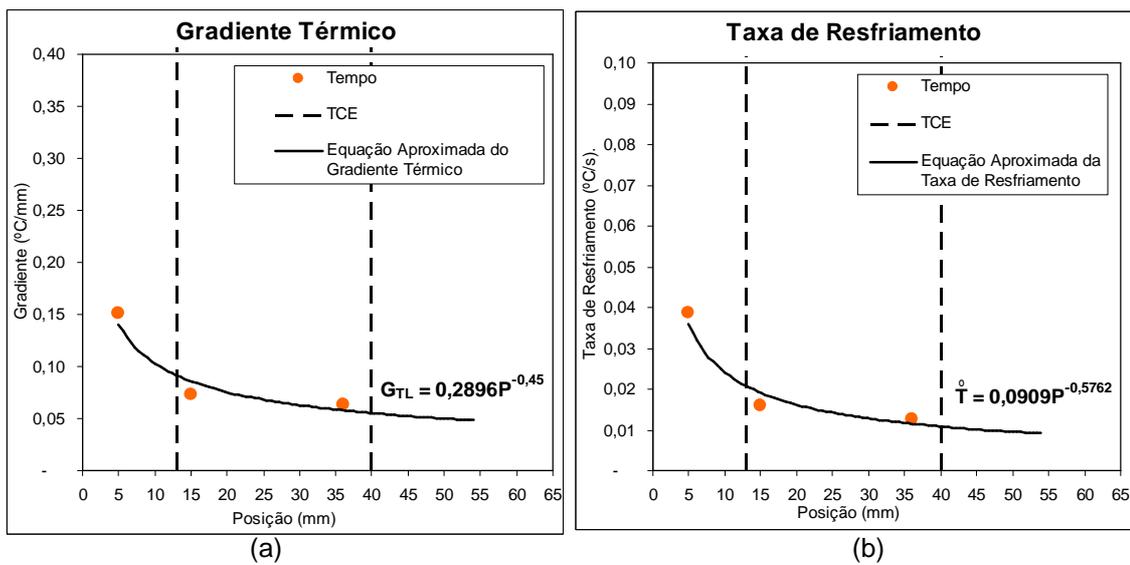


Figura 5.34 – (a) Gradiente térmico local e (b) taxa de resfriamento. Pontos referem-se aos dados obtidos experimentalmente, a curva à aproximação pela equação. 4º experimento monitorado realizado com alumínio puro.

5.3.5. Resumo dos Resultados Obtidos com Alumínio Puro

Os resultados obtidos nos experimentos com alumínio puro estão resumidos na Tabela 5.9. A Figura 5.35 apresenta o gráfico que correlaciona a taxa de resfriamento com a transição colunar/equiaxial e na Figura 5.36 está o gráfico que relaciona a taxa de resfriamento com o tamanho médio de grão.

Tabela 5.9 – Resumo dos resultados obtidos com os experimentos com alumínio puro.

Alumínio Puro				
	AI EXP 01	AI EXP 02	AI EXP 03	AI EXP 04
Temperatura chapa molde (°C)	702,00	698,00	696,00	693,00
Temperatura inicial no TP2 (5 mm) (°C)	717,00	713,00	716,00	713,00
Temperatura inicial no TP3 (15 mm) (°C)	723,00	719,00	720,00	719,00
Temperatura inicial no TP4 (36 mm) (°C)	732,00	730,00	725,00	727,00
Temperatura inicial no TP5 (54 mm) (°C)	743,00	740,00	732,00	734,00
Temperatura inicial no TP6 (75 mm) (°C)	x	x	737,00	736,00
Gradiente térmico inicial (TP5-TP2) (°C)	26,00	27,00	16,00	21,00
Vazão do ar comprimido (l/min)	5,00	12,00	12,00	5,00
Início da TCE (mm)	22,00	25,00	14,00	12,00
Término da TCE (mm)	38,00	30,00	26,00	18,00
Diâmetro médio de grão na Base (mm)	6,26	2,41	3,26	5,64
Diâmetro médio de grão TP2 (mm)	7,14	2,66	3,99	5,32
Diâmetro médio de grão TP3 (mm)	4,12	3,02	1,94	2,82
Diâmetro médio de grão TP4 (mm)	3,40	2,06	2,13	1,78
Diâmetro médio de grão TP5 (mm)	4,12	1,94	1,78	2,26
Taxa de resfriamento TP 2 (°C/s)	0,040	0,074	0,066	0,039
Taxa de resfriamento TP 3 (°C/s)	0,016	0,027	0,022	0,016
Taxa de resfriamento TP 4 (°C/s)	0,010	0,022	0,015	0,013

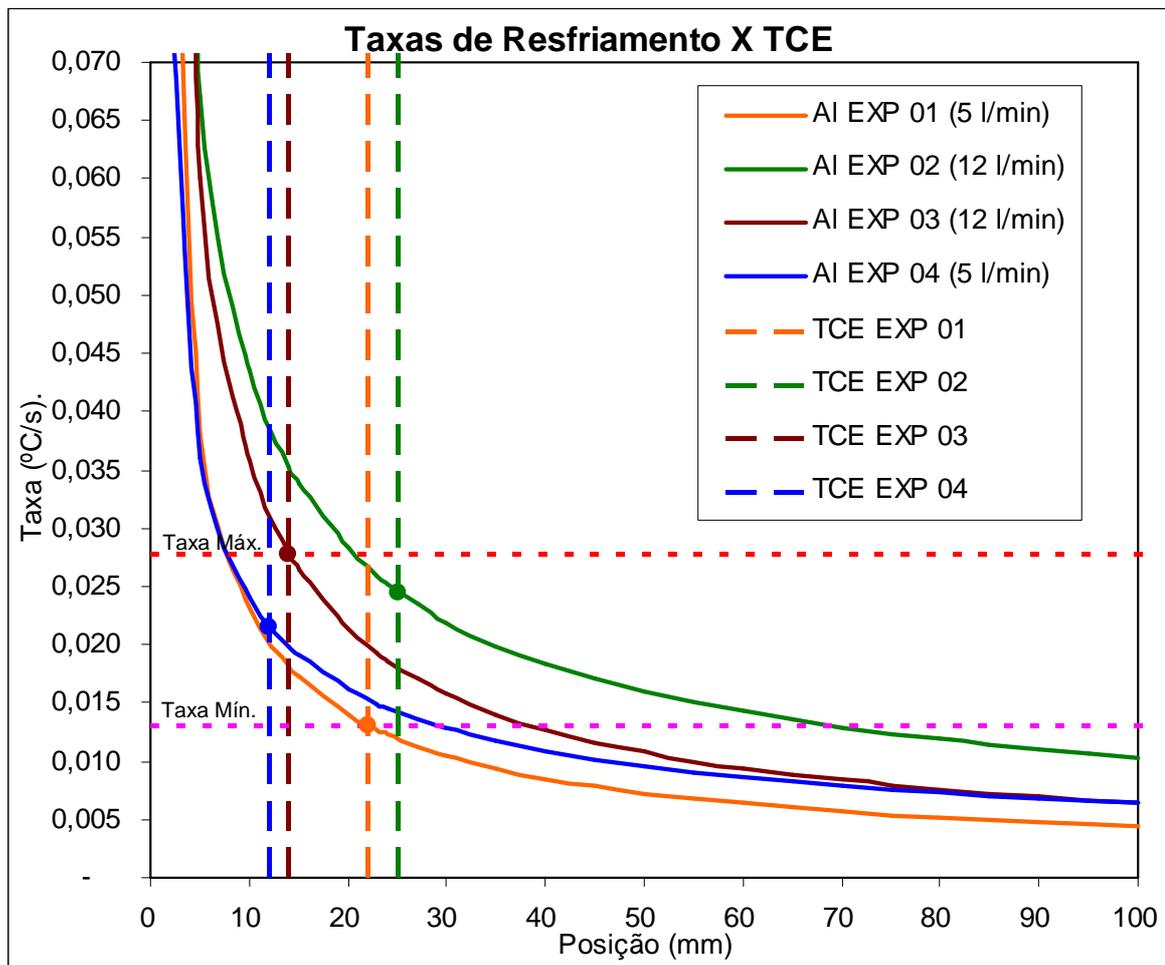


Figura 5.35 – Gráfico da taxa de resfriamento X início TCE.

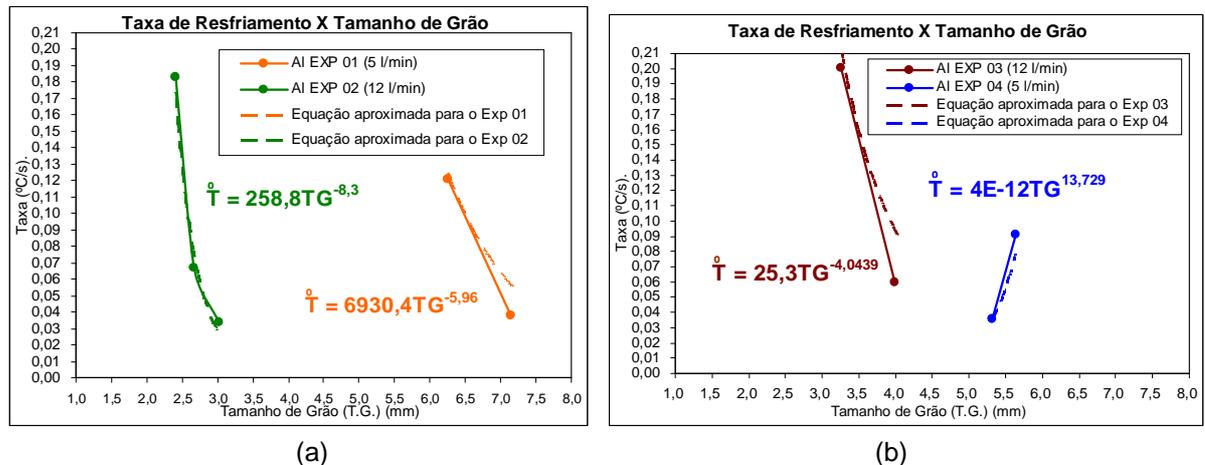


Figura 5.36 – Gráfico da taxa de resfriamento X diâmetro médio de grão da região colunar para os experimentos realizados com o alumínio puro. (a) Com a chapa molde plana e (b) com a chapa molde cônica.

O lingote obtido no segundo experimento monitorado é o que possui maior região colunar devido a sua taxa de resfriamento mais elevada. Os lingotes obtidos no primeiro experimento e no quarto experimento são os que possuem grãos mais grosseiros, porém, devido as chapas moldes serem diferentes, o primeiro experimento teve uma taxa de resfriamento mais alta, o que acarretou em uma região colunar maior.

Os lingotes obtidos nos experimentos realizados com a chapa molde cônica não demonstraram vantagem sobre os lingotes obtidos com a chapa molde plana. Uma constatação é que, utilizando o mesmo fluxo de ar comprimido para resfriar a chapa molde plana, na cônica, a taxa de resfriamento foi menor, o que é facilmente explicável pela maior inércia térmica da chapa molde cônica.

Na macrografia dos lingotes obtidos no 3º e 4º experimentos, logo a frente da TCE, há uma grande concentração de grão equiaxiais extremamente refinados. Uma das possibilidades para isso é a segregação de impurezas na frente da interface de solidificação, a concentração de impurezas nessa região cresceu até atingir um nível no qual passou a ser agente catalisador para a nucleação de grãos equiaxiais, o que impediu o crescimento dos grãos colunares. Além disso, a Figura 5.36 mostra que o tamanho não corresponde a correlação de quanto menor a taxa maior é o tamanho do grão, pois à frente da TCE, ocorre uma alta taxa de nucleação de grãos equiaxiais, conforme relatado na literatura [Siqueira, 2002].

A fim de fazer uma comparação entre a teoria apresentada para nucleação heterogênea, foram feitos cálculos das taxas de nucleação (núcleos/cm³.s), utilizando a Equação (2.35), e comparado com o número de grãos/cm² nucleados na base de cada um dos experimentos feitos com alumínio (foi utilizado o número de grãos/cm² nucleados na base devido a se tratar de grãos colunares). Como não foi possível determinar o ângulo de molhamento, θ , os cálculos foram feitos variando θ de 60° à 180°. Analisando as curvas de resfriamento, o super-resfriamento, T_R , foi baixo, entre 1 °C e 8 °C. Os resultados estão apresentados na forma de um gráfico na Figura 5.37, onde o número de grãos/m² dos experimentos está na forma de uma reta cruzando todos os valores de super-resfriamentos descritos no gráfico e esta enlaçado a faixa mais provável onde se encontram os experimentos. Na Tabela 5.10 está o número de grãos/cm² da base do lingote.

Tabela 5.10 – Grãos/cm² nucleados na base do lingote.

Grãos/cm ² na Base do Lingote			
Al EXP 01	Al EXP 02	Al EXP 03	Al EXP 04
3,25	22	12	4

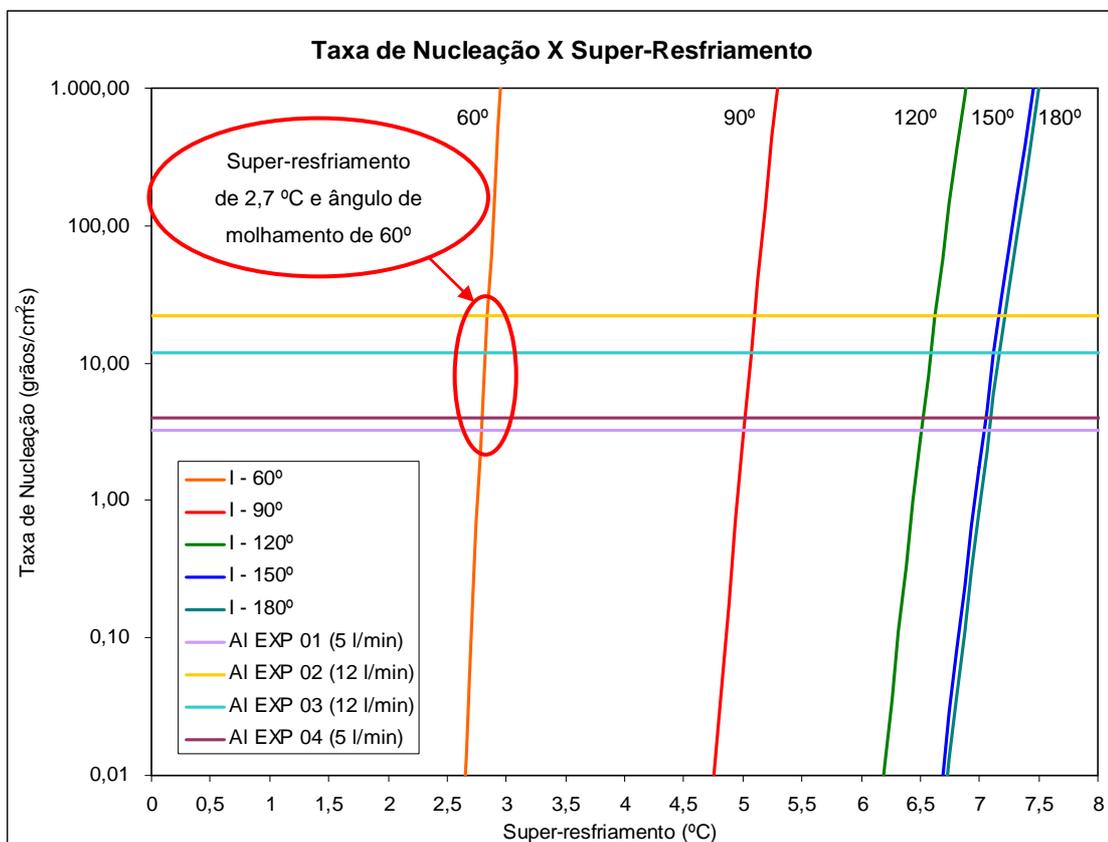


Figura 5.37 – Gráfico da taxa de nucleação X super-resfriamento.

5.4. Experimentos Com Silício

Foram utilizados dois tipos de silício para realização dos experimentos: nos primeiros, para testar e aferir a metodologia, silício grau metalúrgico por possuir grau de pureza mais baixo, e no último experimento resíduos de lâminas solares já com o grau de pureza desejado.

5.4.1. 1º Experimento com Silício Grau Metalúrgico

Para esse experimento foi utilizado um cadinho de quartzo transparente com diâmetro da base de 40 mm, diâmetro do topo de 60 mm e altura de 25 mm. Foi utilizado uma pequena carga de silício grau metalúrgico. Foi realizada a preparação e montagem dos acessórios e equipamentos e o forno foi programado para aquecer de acordo com o gráfico da Figura 5.39, onde o forno é aquecido até atingir 400 °C, e a partir dessa temperatura, o aquecimento passou a ser com uma taxa de 13 °C/min até atingir 1200 °C, dos 1200 aos 1500 °C a taxa de aquecimento foi de 2,5 °C/min e, por fim, essa temperatura foi mantida durante 15 min. Quando concluída a rampa de aquecimento o forno foi desligado e o fluxo de argônio para resfriar foi aberto com uma vazão de 12 l/min. Nesse experimento o fluxo de argônio para resfriamento incidiu direto na base do cadinho. Na Figura 5.38 está a fotografia do forno em funcionamento.



(a)



(b)

Figura 5.38 – (a) Fotografia do forno com os dispositivos montados e (b) fotografia inferior da câmara quente.

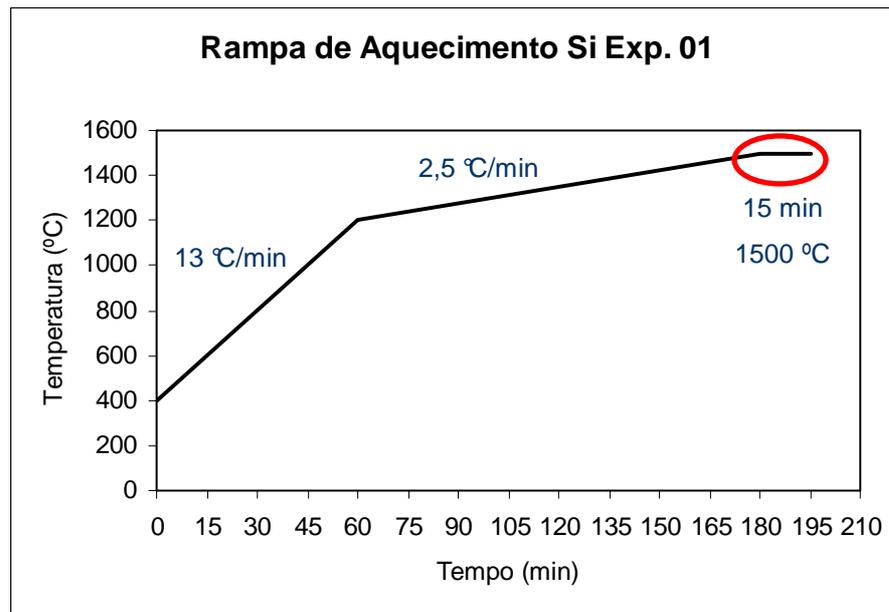


Figura 5.39 – Rampa de aquecimento do forno no 1º experimento com silício grau metalúrgico.

Durante o processo de solidificação tanto o cadinho, como o próprio lingote, sofreram inúmeras trincas. O lingote aderiu a superfície do cadinho, além disso, a borda do cadinho ficou apoiado no tubo de quartzo e, nesse ponto do tubo, ocorreu uma trinca que posteriormente ocasionou uma fratura radial do tubo. Na Figura 5.40 está a fotografia do lingote obtido.



Figura 5.40 – Fotografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 1º experimento.

Na Figura 5.41 apresenta-se a macrografia do lingote. Nesse experimento o lingote obtido foi pequeno demais para afirmar que os grãos foram colunares, porém

o tamanho de grão obtido foi razoavelmente grosseiro. Entre as constatações feitas nesse experimento foi possível concluir que a taxa de resfriamento foi muito elevada.



Figura 5.41 – Macrografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 1º experimento – seção longitudinal (ataque químico com HF:HNO₃ 1:6).

5.4.2. 2º Experimento com Silício Grau Metalúrgico

Nesse experimento o forno foi programado com uma rampa de aquecimento de acordo com o gráfico da Figura 5.43. A taxa de aquecimento dos 400 aos 1200 °C foi de 25 °C/min, e dos 1200 aos 1500 °C foi de 10 °C/min, sendo que o forno permaneceu por 20 min aos 1500 °C e após isso foi desligado. Nesse experimento não foi ligado o sistema de resfriamento e o cadinho permaneceu no forno até atingir a temperatura ambiente, aproximadamente 12 h.

Como havia quebrado parte do tubo que é responsável pela proteção da atmosfera, o flange superior foi substituído por uma tampa confeccionada com uma manta de lã de rocha, material que suporta altas temperaturas e é um excelente isolante térmico.

Para melhorar o sistema de encaixe do cadinho no pilar refratário, e evitar possíveis choques térmicos, foi colocado uma pequena placa de concreto refratário de 5 mm entre o cadinho e o pilar, assim, caso fosse ligado o sistema de resfriamento, teria essa chapa entre o cadinho e a câmara de condicionamento do ar de resfriamento. Na Figura 5.42 está a fotografia do cadinho posicionado no pilar.

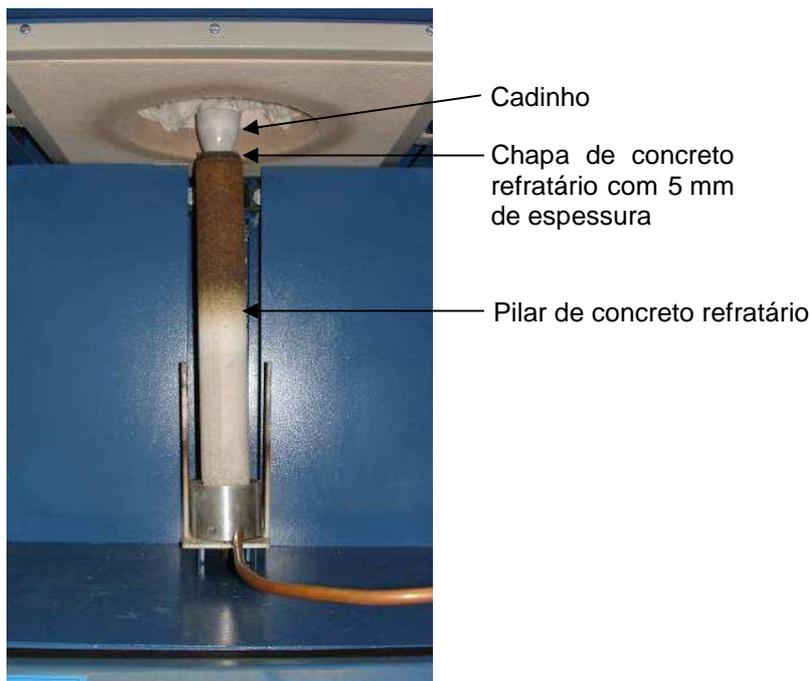


Figura 5.42 – Fotografia da montagem do cadinho antes de colocar o tubo de quartzo para a proteção da atmosfera.

O cadinho utilizado para esse experimento era de quartzo leitoso e possuía 45 mm de diâmetro superior por 50 mm de altura.

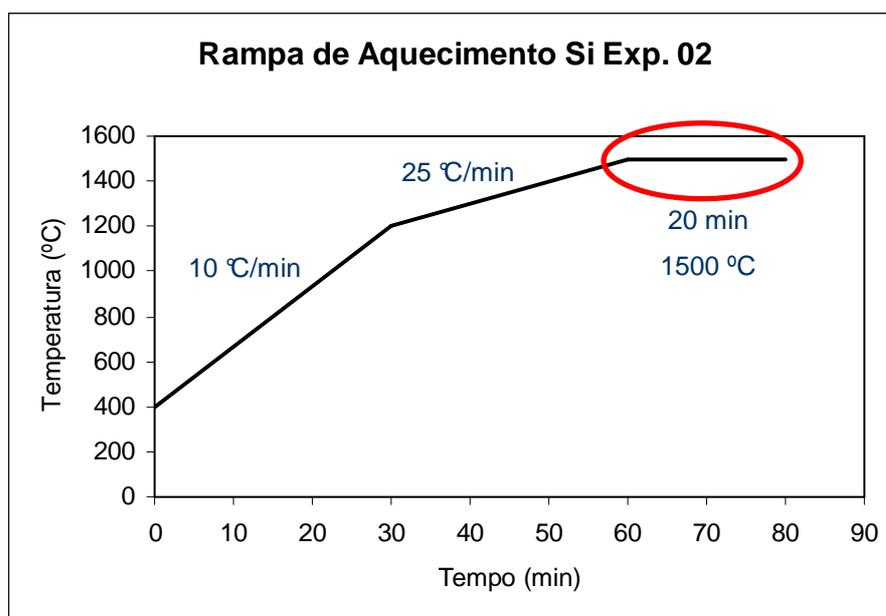


Figura 5.43 – Gráfico da rampa de aquecimento do forno. 2º experimento com silício.

O lingote obtido não aderiu a superfície do cadinho e nem aconteceram trincas. O cadinho teve uma pequena deformação no fundo que sugere um superaquecimento na região.

Na Figura 5.44 estão as fotografias do cadinho e do lingote obtido e na Figura 5.45 está a macrografia do lingote nas seções longitudinal e transversal. Nesse lingote os grãos são grosseiros e não há nenhum indício de solidificação unidirecional.



Figura 5.44 – Fotografia do cadinho e do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 2º experimento.

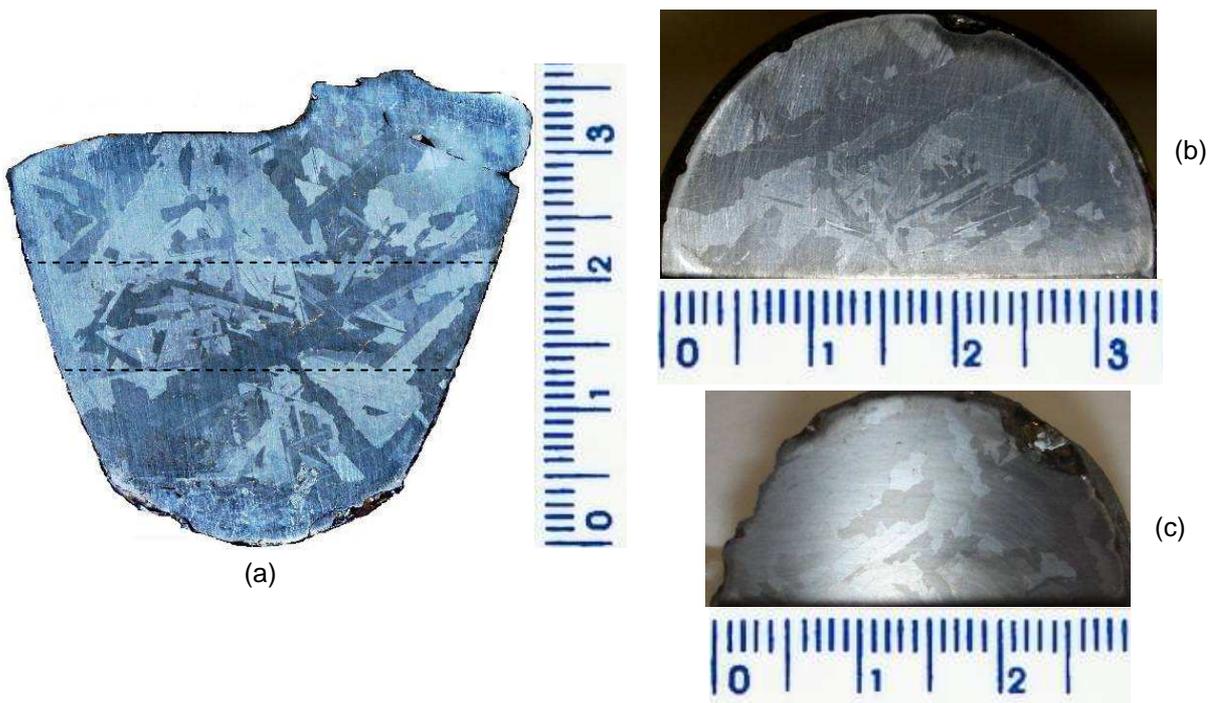


Figura 5.45 – Macrografia do lingote de silício grau metalúrgico obtido no 2º experimento. (a) seção longitudinal, (b) e (c) seções transversais a 20 e 14 mm de altura respectivamente.

5.4.3. 3º Experimento com Silício Grau Solar

Para esse experimento foi utilizado como carga restos das lâminas de células solares.

A temperatura final da rampa de aquecimento foi reduzida de 1500 °C para 1450 °C na tentativa de facilitar a desmoldagem e não danificar o cadinho enquanto o metal encontrava-se líquido. Para compensar a redução da temperatura, a carga foi mantida por tempo maior, cerca de 40 min, para equalizar a temperatura de 1450 °C. A rampa de aquecimento desse experimento encontra-se na Figura 5.46. O fluxo de argônio para resfriar a base do cadinho foi de 6 l/min.

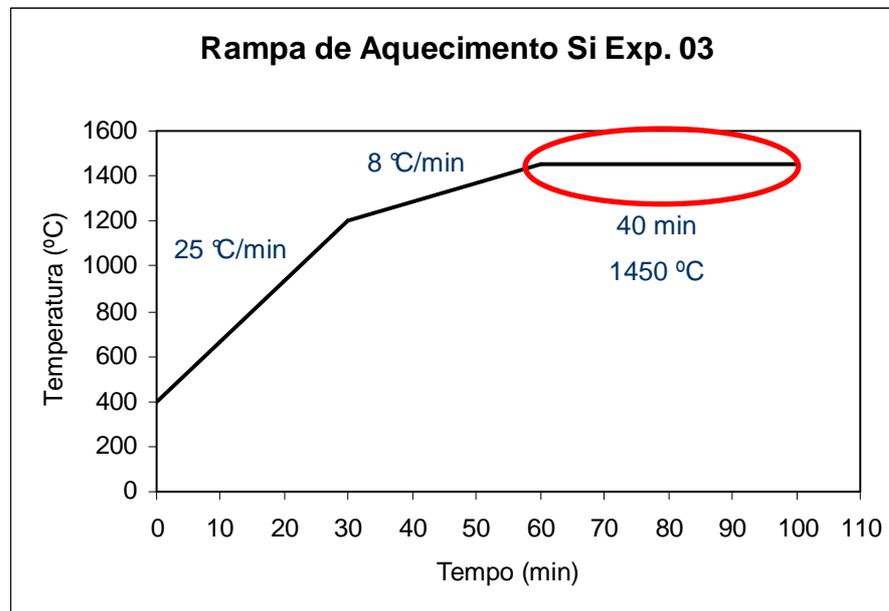


Figura 5.46 – Gráfico da rampa de aquecimento do forno. 3º experimento com silício.

O lingote obtido nesse experimento encontra-se na Figura 5.47. O lingote aderiu na superfície do cadinho. Assim como no experimento anterior o fundo do cadinho sofreu deformação que, nesse caso, ocasionou uma fissura por onde vazou uma pequena quantidade de metal líquido. A macrografia do lingote encontra-se na Figura 5.48, onde está a seção longitudinal (Figura 5.48 (a)) e a seção transversal (Figura 5.48 (b)).



Figura 5.47 – Fotografia do lingote de silício grau solar obtido no 3º experimento.

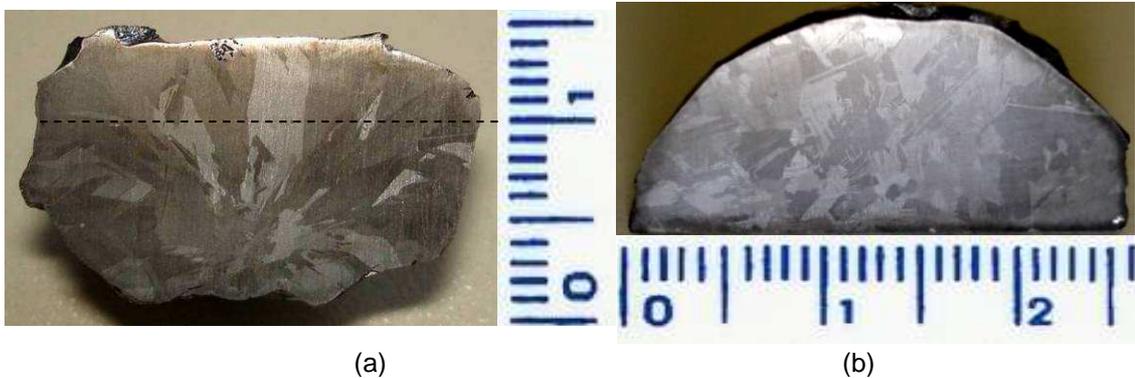


Figura 5.48 – Macrografia do lingote de silício grau solar obtido no 3º experimento. (a) seção longitudinal e (b) seção transversal a 10 mm de altura.

5.4.4. Resumo dos Resultados Obtidos com o Silício

Na Tabela 5.11 é apresentado um resumo dos resultados obtidos com o silício.

Tabela 5.11 – Resumo dos experimentos realizados com silício.

Experimentos com Silício			
	Si EXP 01	Si EXP 02	Si EXP 03
Grau de Pureza	Metalúrgico	Metalúrgico	Solar
Temperatura do Forno (°C)	1500	1500	1450
Tempo para Homogeneizar a Temperatura (min)	15	20	40
Adesão do lingote a superfície do cadinho	Total	Parcial	Total
Altura do lingote (mm)	12	38	15
Diâmetro máximo do lingote (mm)	32	39	28
Vazão de Argônio da atm. Protetora (l/min)	5	5	2
Vazão de Argônio para resfriar a base (l/min)	12	x	6
Grãos colunares	Indeterminável	Não	Sim

No terceiro experimento, apesar de ter sido realizado com uma temperatura de fusão menor, o lingote aderiu ao cadinho, o que demonstra um excessivo tempo de permanência nessa temperatura. A temperatura de fusão do silício é de 1414 °C, o superaquecimento que foi utilizado nos experimentos foi excessivo o que pode ter contribuído para a destruição dos cadinhos sendo que no último experimento teve vazamento de metal líquido. No terceiro experimento utilizou-se uma temperatura mais baixa, porém ainda acima do utilizado em alguns trabalhos encontrados na bibliografia. Como os lingotes obtidos nesses experimentos são pequenos, e a temperatura de fusão do silício é elevada, não há necessidade de grandes tempos de permanência para ocorrer a homogeneização na temperatura de fusão.

6. CONCLUSÕES

6.1. Conclusões Sobre o Zinco e Alumínio

Com o desenvolvimento dos experimentos com zinco e alumínio foi possível concluir:

- As características para obtenção de grãos colunares longos competem com as características para obter grãos colunares grosseiros;
- Tanto nos experimentos com o zinco quanto nos experimentos com o alumínio foi possível observar que quanto maior a velocidade de solidificação e maior o gradiente térmico, maior será a região colunar, porém se existir apenas elevado gradiente térmico e a velocidade for baixa, a TCE vai acontecer mais cedo;
- Os lingotes de zinco e alumínio apresentam TCE bastante evidente e as taxas de resfriamentos que ocasionaram essa transição foram da ordem de 0,0035 à 0,0049 °C/s para o zinco e 0,013 à 0,028 °C/s para o alumínio.
- A chapa molde cônica não apresentou vantagem, foi obtido grãos mais grosseiros, porém, a região colunar foi menor;
- Na região colunar, quanto menor a taxa de resfriamento mais grosseiros são os grãos. Logo à frente da TCE há um acentuado refino de grãos equiaxiais que tendem a crescer à medida que avança o lingote;
- Das análises dos parâmetros de solidificação e correlação com a macroestrutura, foram determinadas as seguintes expressões:

- Zinco: Zn Exp02 $\rightarrow \dot{T} = 0,6258 \cdot TG^{-2,318}$ (chapa molde plana – 12 l/min)

 Zn Exp03 $\rightarrow \dot{T} = 201,81 \cdot TG^{-6,1271}$ (chapa molde plana – 5 l/min)

- Alumínio: Al Exp01 → $\dot{T} = 6930,4 \cdot TG^{-5,96}$ (chapa molde plana – 5 l/min)
 Al Exp02 → $\dot{T} = 258,8 \cdot TG^{-8,3}$ (chapa molde plana – 12 l/min)
 Al Exp03 → $\dot{T} = 25,29 \cdot TG^{-4,04}$ (chapa molde cônica – 12 l/min)
 Al Exp04 → $\dot{T} = 4^{-12} \cdot TG^{13,72}$ (chapa molde cônica – 5 l/min)

6.2. Conclusões Sobre o Silício

Dos experimentos realizados com o silício foi possível retirar as seguintes conclusões:

- O forno respondeu corretamente de acordo com a necessidade que ele foi projetado, sendo possível fundir e solidificar lingotes de silício “*in-situ*”;
- O terceiro lingote obtido teve uma estrutura colunar bem próxima ao desejado;
- Nos experimentos com silício foi utilizado um super-aquecimento e tempo de permanência nessa temperatura muito elevados, esses dois fatores podem ter contribuído para as diversas trincas e fraturas ocorridas nos lingotes e nos cadinhos.
- Há uma série de cuidados especiais para trabalhar com o quartzo, pois dependendo das condições de aquecimento e resfriamento, pode ocorrer a fratura do cadinho.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para continuação dos trabalhos realizados são sugeridos os seguintes itens:

- A realização de uma análise do coeficiente de transferência de calor (h_i) na interface metal/molde nos experimentos com zinco e alumínio e comparar os resultados com modelos matemáticos;
- A realização de experimentos utilizando metais com grau de pureza mais elevado e com atmosfera controlada, além da utilização da mesma quantidade de metal a ser fundido nos experimentos similares. Também é importante tomar mais cuidados e precauções com a pintura refratária do molde, que é essencial para facilitar a desmoldagem do lingote, além de diminuir as trocas térmicas. Essa pintura deve possuir camada homogênea e de mesma espessura em todos os experimentos, também é necessário certificar que ela não vai se desprender no decorrer do experimento e contaminar o metal líquido;
- A modificação da ampola de quartzo de forma a trabalhar com fluxos menores de gás de proteção ou até mesmo com vácuo;
- Para os experimentos com o silício a substituição do pilar construído em cimento refratário por um pilar fabricado em tubo de quartzo;
- A realização dos experimentos com silício monitorando os parâmetros térmicos com termopares tipo S, além de trabalhar com cadinho e lingotes maiores. Realizar mais experimentos variando as taxas de resfriamentos, para identificar a taxa limite que o cadinho de quartzo pode trabalhar sem riscos de acidentes, além de identificar qual a melhor taxa para se obter as características desejadas;
- Utilizar pintura de nitreto de boro na superfície dos cadinhos de quartzo. Essa pintura pode ajudar na desmoldagem, além de proteger o cadinho. Fazer uma avaliação de quanto o boro presente na pintura pode contaminar o silício.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akasakaa, Masayasu; Lidaa, Tsutomu; Nemotob, Takashi; Sogaa, Junichi; Satob, Junichi; Makinoa, Kenichiro; Fukanoa, Masataka; Takanashia, Yoshifumi; Non-Wetting Crystal Growth Of Mg_2Si By Vertical Bridgman Method And Thermoelectric Characteristics. *Journal of Crystal Growth*; vol. 304; pág. 196–201; 2007.
- Browne, David J.; O'Mahoney, Denis; Interface Heat Transfer in Investment Casting of Aluminum Alloyw. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, 3055-3063; December 2001.
- Campos Filho, Maurício Prates de; Davies, Graeme John; *Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas*. Editora LTC/EDUSP; 1ª Edição; Rio de Janeiro; 1978.
- Canté, Manuel V.; Cruz, Kleber S.; Spinelli, José E.; Cheung, Noé; Garcia, Amauri; Experimental Analysis of the Columnar-to-Equiaxed Transition in Directionally Solidified Al–Ni and Al–Sn Alloys. *Materials Letters* 61, 2135–2138; 2007.
- Card, Howard C.; Yang, Edward S.; Opto-Electronic Processes at Grain Boundaries in Polycrystalline Semiconductors; *Electron Devices Meeting, 1976 International Volume 22*, pp. 474–477; 1976.
- Ciszek, T.F.; Page, M.R.; Wang, T.H.; Casey, J.A. Float-Zone and Czochralski Crystal Growth and Diagnostic Solar Cell Evaluation of a New Solar-Grade Feedstock Source. 29th IEEE PV Specialists Conference; NREL/CP-520-31442; New Orleans, Louisiana; 2002.
- da Silva, J. N. S.; da Conceição Moutinho, D. J.; Moreira, A. IL. S.; da Rocha, O. F. L.; Construção e Aferição de um Dispositivo de Solidificação Unidirecional Horizontal Refrigerado à Água; 17º CBECIMat, 5217-5228; Novembro de 2006.

- Davies, V. L.; Heat Transfer in Gravity Die Casting. *British Foundryman*, 73, 331-334, 1980.
- Ferreira, José M. G. de Carvalho; *Tecnologia da Fundição*; Editora Calouste Gulbenkian; Lisboa; 1999.
- Fujiwara, Kozo; Pan, Wugen; Sawada, Kohei; Tokairin, M.; Usami, Noritaka; Nose, Y.; Nomura, Akiko; Shishido, Toetsu; Nakajima, Kazuo; Directional Growth Method to Obtain High Quality Polycrystalline Silicon From its Melt. *Journal of Crystal Growth*, 292, 282–285; 2006.
- Fujiwara, Kozo; Pan, Wugen; Usami, Noritaka; Sawada, Kohei; Nomura, Akiko; Ujihara, Toru; Shishido, Toetsu; Nakajima, Kazuo; Structural Properties of Directionally Grown Polycrystalline SiGe for Solar Cells. *Journal of Crystal Growth* 275, 467–473; 2005.
- Garcia, Amauri; *Solidificação – Fundamentos e Aplicações*. Editora da Unicamp; 1ª Edição; Campinas; 2001.
- Goulart, Pedro Roberto; *Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-S*; Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica; Universidade Estadual De Campinas; São Paulo, Brasil; 2005.
- Green Martin A.; *Solar Cells Operating Principles – Technology and System Applications*. Editora Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc.; New Jersey; October 1982.
- Hashio, Katsushi; Tatsumi, Masami; Kato, Hirokazu; Kinoshita, Kyoichi; Preparation Of InGaAs Starting Materials With The Gradient InAs Concentration. <http://iss.jaxa.jp/utiliz/surp/ar/Semiconductor/html/1998/results1998.html>; 20/08/2007; 1998.

Incropera, P. Frank; De Witt, David P.; Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. Editora LTC; 5ª edição; Rio de Janeiro; 2003.

Khattak, C. P.; Joyce, D. B.; Schmid, F.; Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG) Silicon. Subcontractor Report; NREL/SR-520-30716; Abril de 2001.

Manual ANSYS CFX 5.0; Solver Modelling; Version 5.0.

Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals. American Society for Metals; 9th edition; November 1989.

Müller, Arno; Solidificação e Análise Térmica dos Metais. Editora da UFRGS; 1ª Edição; Porto Alegre; 2002.

Müller, G.; Review: The Czochralski Method - Where We Are 90 Years After Jan Czochralski's Invention. Cryst. Res. Technol. 42, No. 12, 1150 – 1161; 2007.

Nakajima, K.; Usami, N.; Fujiwara, K.; Murakami, Y.; Ujihara, T.; Sazaki, G.; Shishido, T.; Melt Growth of Multicrystalline SiGe With Large Compositional Distribution for New Solar Cell Applications. Solar Energy Materials & Solar Cells; vol. 72, 93–100; 2002.

Paiva, Edinei Canuto. Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido Sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE). Tese Apresentada Para a Obtenção do Título de Magister Scientiae; Universidade Federal de Viçosa; Minas Gerais, Brasil; 2003.

Prasanna Kumar, T. S.; Narayan Prabhu, K.; Heat Flux Transientes at the Casting/Chill Interface During Solidification of Aluminium Base Alloys. Metallurgical Transactions B, Publisher Springer Boston, Vol. 22, 717-727; October 1991.

Pro ENDINEER; Copyright © 2004 Parametric Technology Corporation; All Rights Reserved; Release Wildfire 2.0 (for educational use only).

PVCDROM; Photovoltaics CDROM Christiana Honsberg and Stuart Bowden; <http://www.udel.edu/igert/pvcdrom/index.html>; 15/01/2008.

Restrepo, F.; Backus, C. E.; On Black Solar Cells or the Tetrahedral Texturing of a Silicon Surface. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1195- 1197; October 1976.

Rocha, Otávio Lima, Siqueira, Cláudio Alves, Garcia, Amauri; Cellular Spacings in Unsteady-state Directionally Solidified Sn–Pb Alloys. *Materials Science and Engineering A361*, 111–118; 2003B.

Rocha, Otávio Lima; Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório; Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica; Universidade Estadual de Campinas; São Paulo, Brasil; 2003C.

Rocha, Otávio Lima; Siqueira, Cláudio Alves; Garcia, Amauri; Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys; *Materials Science and Engineering*, A347, 59-69; 2003A.

Sá, Fernando; Rocha, Otávio Lima; Siqueira, Cláudio Alves; Garcia, Amauri; The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn–Pb and Al–Cu Alloys. *Materials Science and Engineering A 373*, 131–138; 2004.

Santos, C.A.; Quaresma, J.M.V.; Garcia, A.; Determination of Transient Interfacial Heat Transfer Coefficients in Chill Mold Castings. *Journal of Alloys and Compounds*, 319, 174–186; 2001.

- Santos, Carlos Alexandre dos; Influência das Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde; Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica; Universidade Estadual de Campinas; São Paulo, Brasil; 1997;
- Siqueira, Cláudio A.; Cheung, Noé; Garcia, Amauri; Thermal Parameters Affecting the Columnar-to-Equiaxed Transition. Metallurgical and Materials Transactions A; Volume 33, 2107-2118; July 2002.
- Soga, J.; Iida, T.; Higuchi, Y.; Sakuma, T.; Makino, K.; Akasaka, M.; Nemoto, T.; Takanashi, Y.; Sticking-Free Growth of Bulk Mg₂Si Crystals by the Vertical Bridgman Method and Their Thermoelectric Properties. 24th International Conference on Thermoelectrics, pp. 95-98; 2005.
- Souza, Eduardo Netto de; Análises Teórica e Experimental do Fluxo de Calor Variacional na Solidificação de Cilindros Horizontais e suas Correlações com Características Estruturais; Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica; Universidade Estadual de Campinas; São Paulo, Brasil; 2004.
- Webber, Cleison Luis; Beskow, Arthur Bortolin; Santos, C. A.; Desenvolvimento de um Forno Vertical de Fusão/Solidificação Unidirecional para Obtenção de Estruturas Grosseiras Colunares Visando Lingotes de Silício; XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica - CREEM 2007; Uberlândia; Anais do XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica; Rio de Janeiro; ABCM; Vol. 1; Pág. 1-7; 2007.

ANEXO I - Desenhos Detalhados do Projeto da Lingoteira

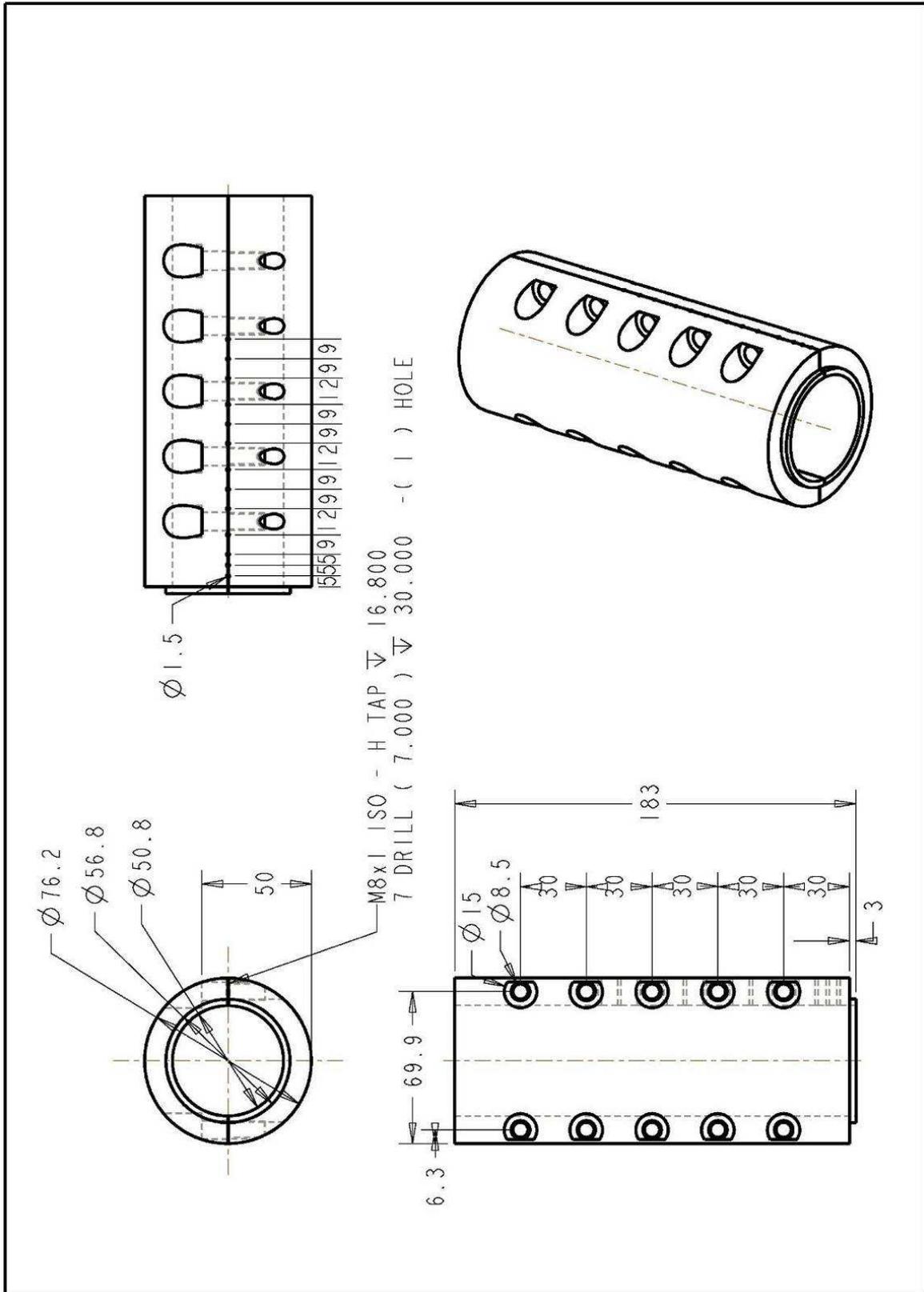


Figura A 1 – Desenho detalhado do molde.

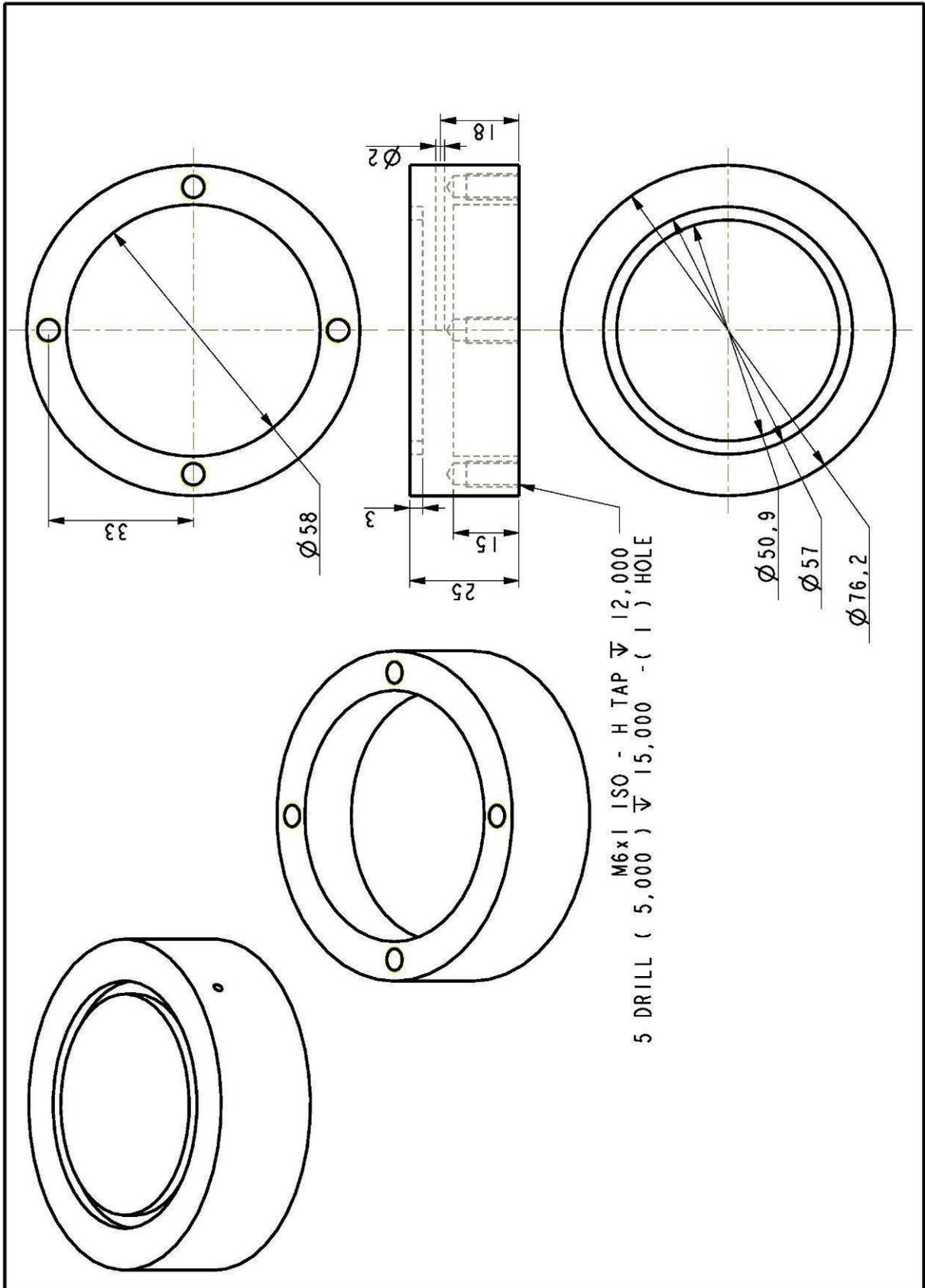


Figura A 2 – Desenho detalhado da chapa molde com cavidade plana.

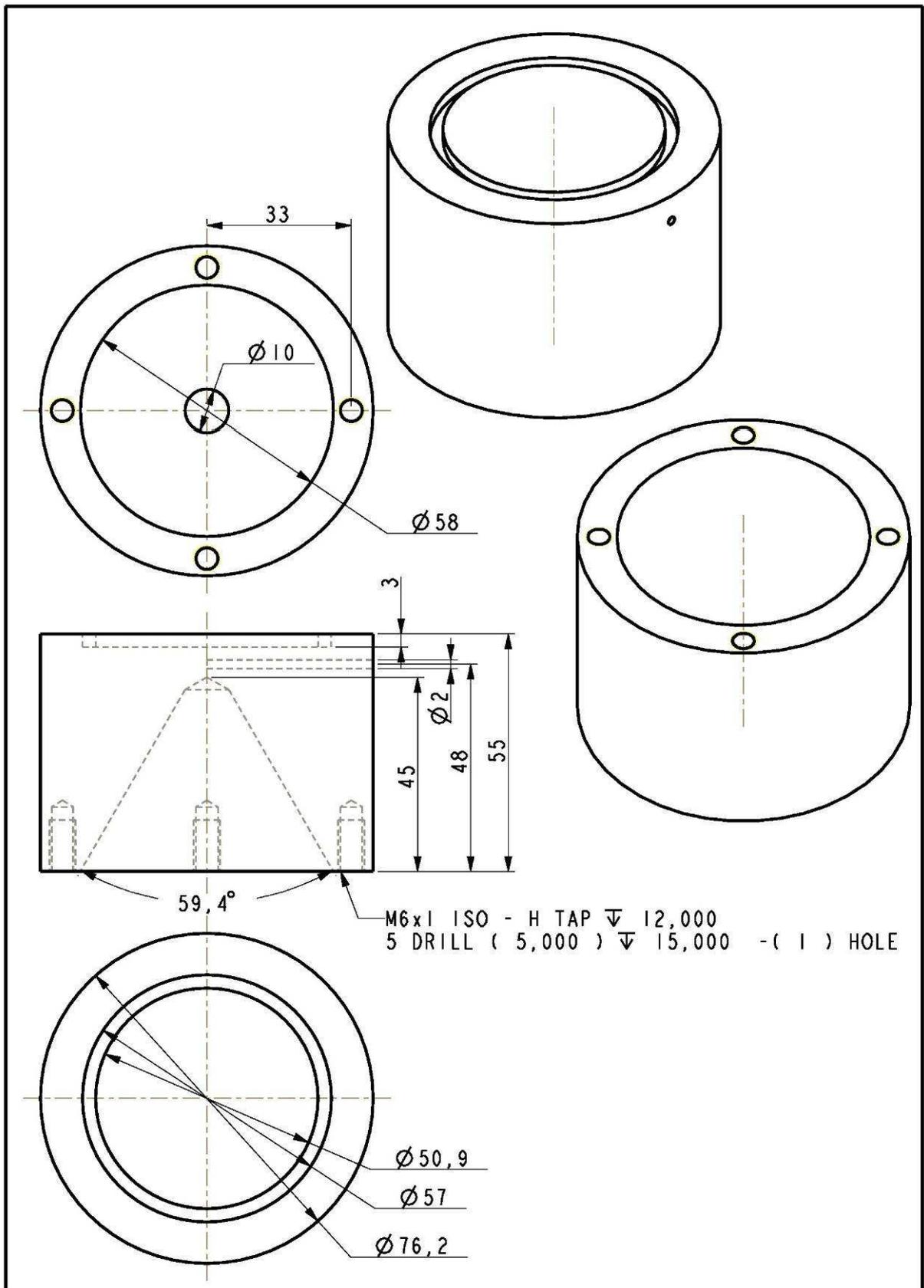


Figura A 3 – Desenho detalhado da chapa molde com cavidade cônica.

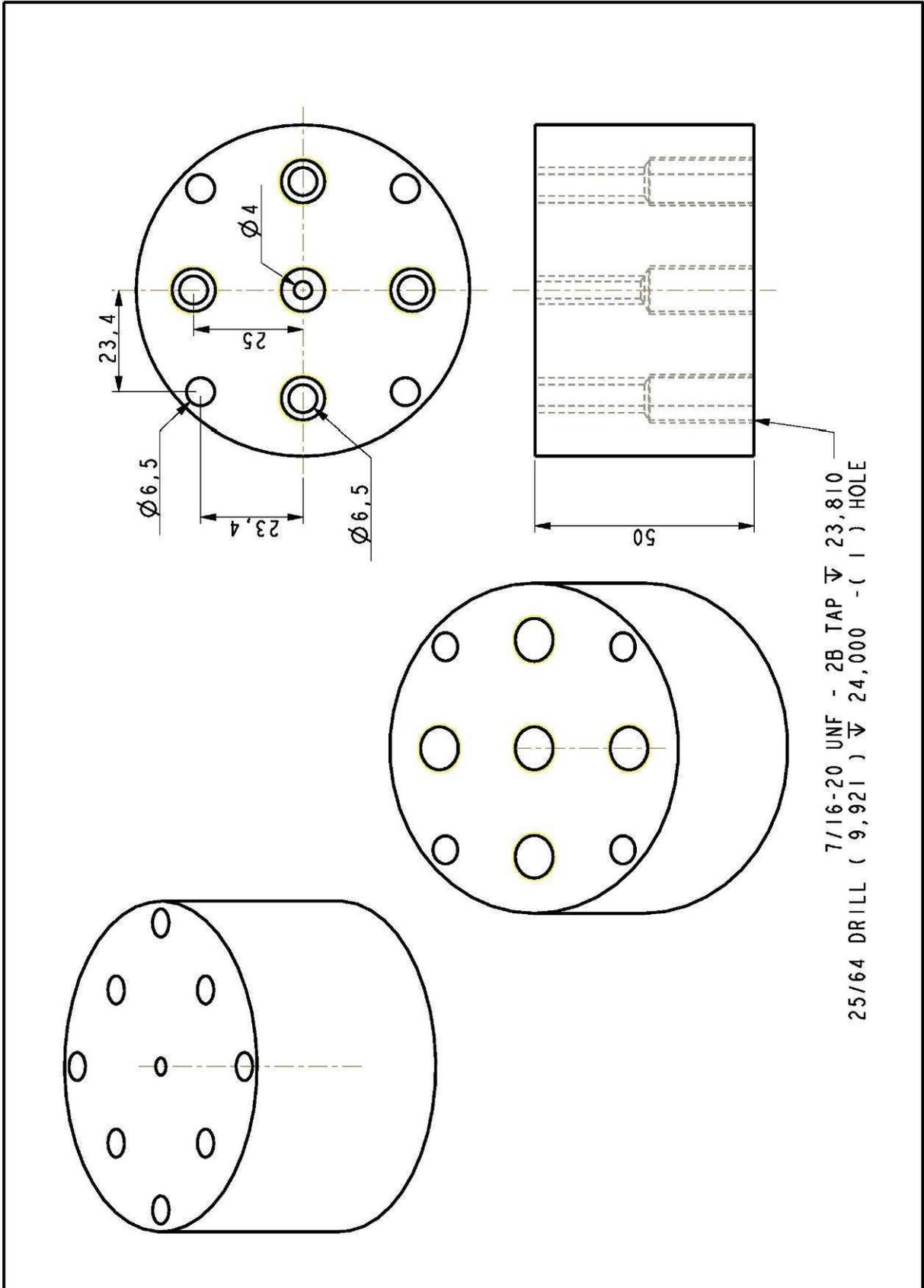


Figura A 4 – Desenho detalhado da base de resfriamento.

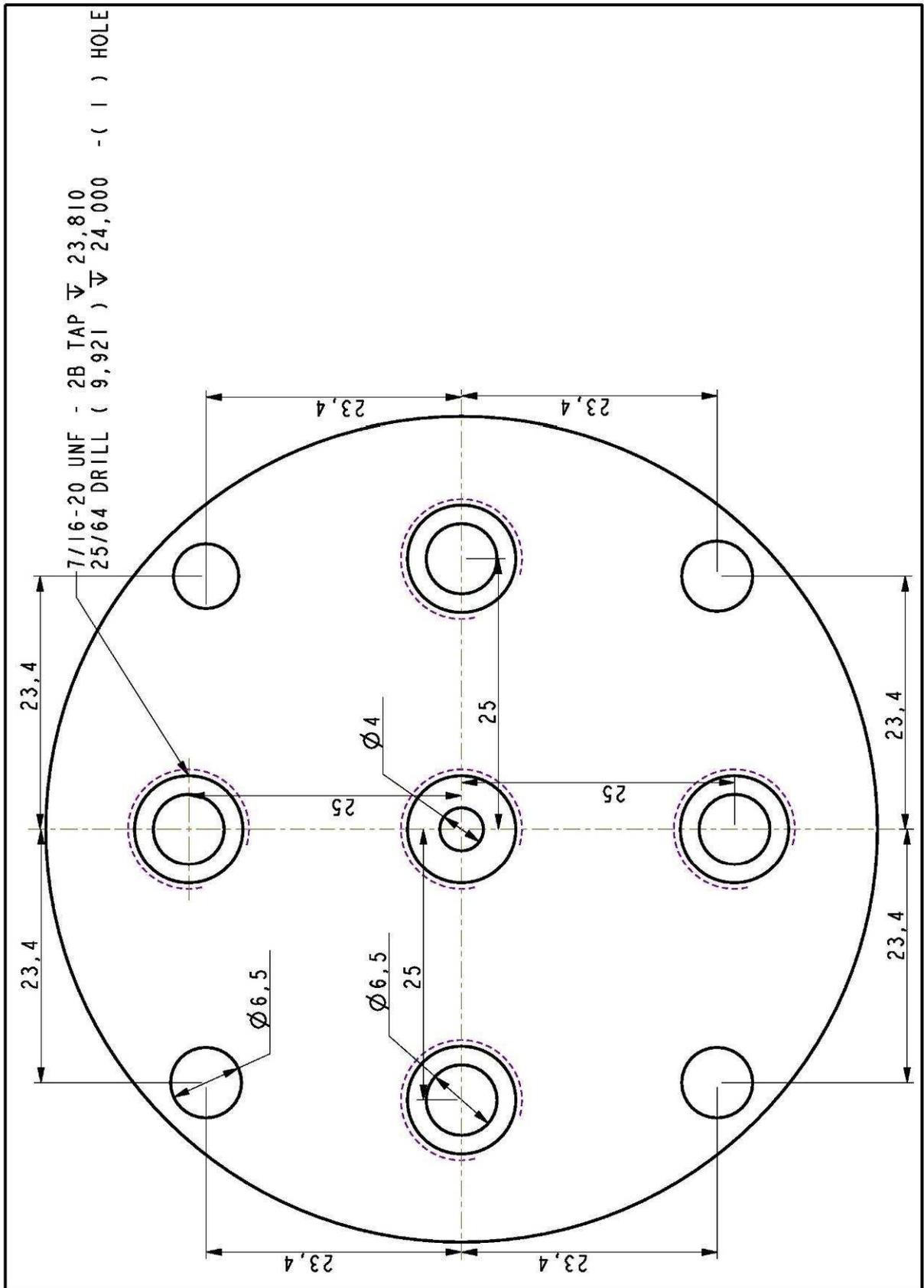


Figura A 5 – Desenho detalhado da furação da base de resfriamento.

ANEXO II – Avaliação Preliminar das Chapas Moldes

Para realizar uma avaliação preliminar e qualitativa sobre as possíveis diferenças existentes na transferência de calor entre as duas configurações da chapa molde, foram realizadas simulações numéricas com o Software CFX© ANSYS Europe Ltd, que resolve as Equações utilizando o método de volumes finitos. Essas simulações tiveram caráter meramente qualitativo, sendo modelada apenas a transferência de calor. Não foram modelados os fenômenos de transferência de massa utilizados em processos de solidificação, além disso, foram feitas simplificações dos detalhes físicos, como desconsiderar parafusos e interfaces. As características das simulações são as seguintes:

- Malha com 313 mil elementos para a cavidade plana e 345 mil elementos para a cavidade cônica, Figura A 6;

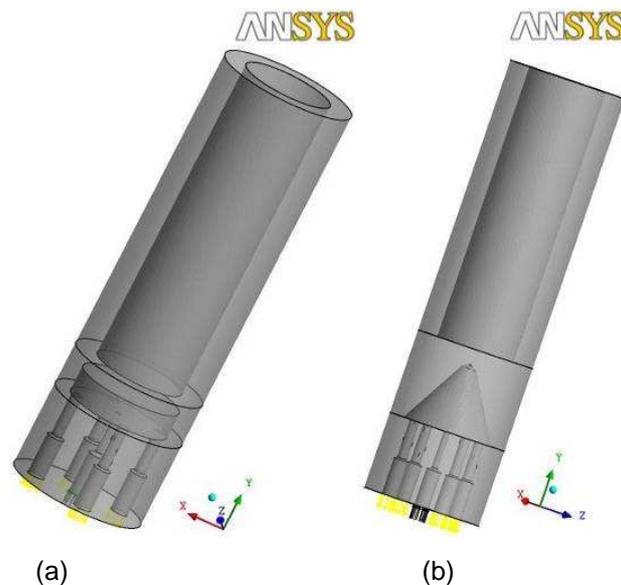


Figura A 6 – Geometria construída no CFX ANSYS: (a) com a chapa molde plana e (b) com a chapa molde cônica.

- Simulação em regime transiente com duração de 20 min dividida em 80 passos de tempo de 15 s cada;
- Fluido de resfriamento é o ar nas condições padrão de pressão e temperatura a 25°C e com uma vazão de 48 l/min;
- A lingoteira carregada com alumínio e todo o sistema a uma temperatura inicial de 650 °C;
- As paredes da lingoteira são adiabáticas;

- O modelo de turbulência para o escoamento do ar é o $k-\omega$ (variação do $k-\epsilon$ que pode apresentar resultados mais condizentes com a realidade e com convergência mais rápida) [Manual ANSYS CFX, 5.0];
- O modelo de transferência de calor é o *Thermal Energy*, onde os efeitos de energia cinética são desconsiderados, sendo utilizado apenas o transporte de entalpia no domínio discretizado [Manual ANSYS CFX, 5.0];
- Critério de convergência com o modelo RMS (raiz média quadrática), com resíduo de 10^{-5} ou limite máximo de 30 iterações por passo.

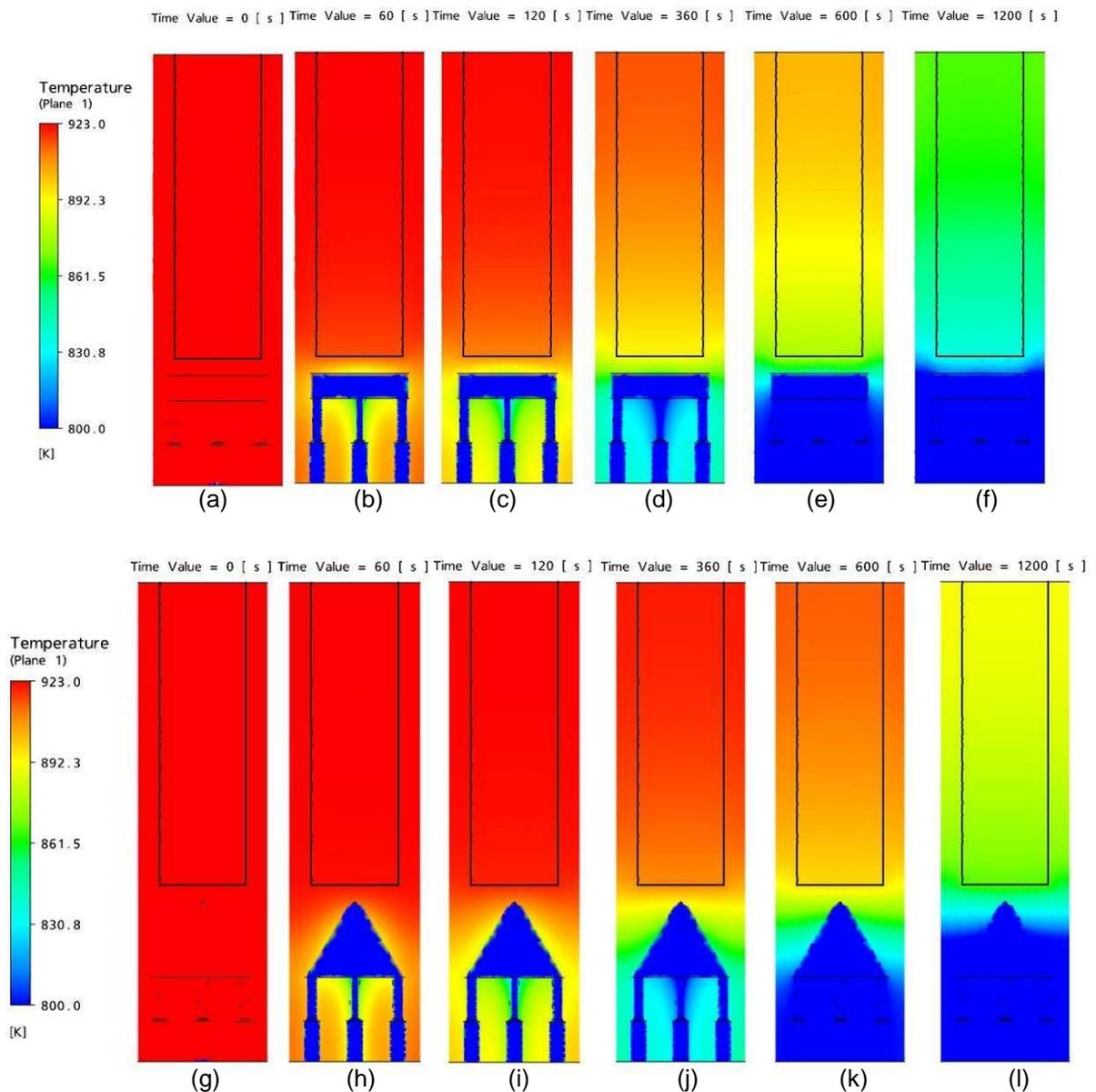


Figura A 7 – Resultados das simulações nos instantes 0, 60, 120, 360, 600 e 1200s onde: (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são com a chapa molde plana e (g), (h), (i), (j), (k) e (l) são com a chapa molde cônica.

Os resultados das simulações, apresentados na Figura A 7, demonstram que o sistema com a chapa molde com cavidade cônica possui maior inércia térmica, pois, para o mesmo tempo de simulação, com as mesmas condições de contorno, houve uma menor taxa de resfriamento. Além disso, o perfil da extração de calor da cavidade cônica apresentou leve conicidade nos instantes iniciais, reduzindo a temperatura mais acentuadamente na região central da chapa molde, observado nas Figura A 7 (h) e (i), enquanto que na cavidade plana a frente de extração de calor teve um perfil plano no mesmo intervalo de tempo. Quando as simulações chegaram ao instante 1200 s, a transferência de calor das paredes para a base, no sistema com a chapa molde plana, passa a ser mais significativo do que na cônica, isto é visível nas Figura A 7 (f) e (l).