

ASPECTOS DA REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

Arahy Baddini Tavares e Miriam R. Tavares
Dep. Química, de Araraquara FFCL

ABSTRACTS

The time-dependent diffusion equation is solved by variable transformation, which formally changes the transient condition in a steady-state one.

The solute redistribution equation is obtained by taking into account the following fundamental hypotheses: in the super-cooling liquid the concentration takes a configuration compatible with the temperature, whose minimum value (extrapolated) goes to the stable concentration C_s of the solid phase when it is in equilibrium with the liquid phase, at the same temperature.

RESUMO

A relação que rege a redistribuição do soluto é obtida baseando-se formação de variável que converte o fenômeno transitório num fenômeno estacionário.

A relação que rege a redistribuição do soluto é obtida baseando-se na hipótese fundamental seguinte: no líquido em sobre-fusão, a redistribuição da concentração adquire uma configuração compatível com a temperatura e o seu valor mínimo, extrapolado, tende para a concentração estável C_s da fase sólida quando em equilíbrio com a fase líquida, à mesma temperatura.

Um problema de grande relevância na química, na metalurgia, na cristalografia e em outros ramos da ciência, é o conhecimento preciso do mecanismo da segregação de impurezas por ocasião das mudanças de fase das dissoluções.

Para os químicos, este fenômeno tem um interesse todo especial, porque está intimamente ligado aos processos de purificação utilizados na maioria dos laboratórios.

Para metalurgistas, físicos dos metais e do estado sólido, a impurificação controlada de ligas e cristais iônicos é condição essencial para se obter o resultado desejado. A esse respeito, afirma PFANN (1) que em "semicondutores, um cristal contendo uma parte por milhão de uma impureza não desejada é tido como grosseiramente contaminado".

Pretendemos neste artigo, mostrar novos aspectos da formulação do problema, determinando o grau de segregação em função das condições de transporte na fase líquida.

Vamos nos fixar em sistemas binários independentemente da forma que as curvas *liquidus* e *solidus* apresentem nos respectivos diagramas de fase. Trataremos especialmente de dissoluções onde um dos componentes (que chamaremos indistintamente soluto ou impureza), exista em baixíssima proporção. Estas concentrações são aquelas que se nos apresentam quando as operações de purificação se tornam críticas e os parâmetros que influem no processo devem ser mais precisamente controlados. Estas mesmas condições são determinantes quando do preparo de ligas metálicas ou cristais iônicos, com uma distribuição previamente programada de impurezas, tanto para fins de aplicação como para pesquisa científica do seu comportamento.

Por essa razão (intervalo de concentrações em que nos situamos), nos diagramas constitucionais, (Fig. 1), as curvas *liquidus* e *solidus* são substituídas por semi-retas que convergem para a temperatura de fusão do solvente puro (2).

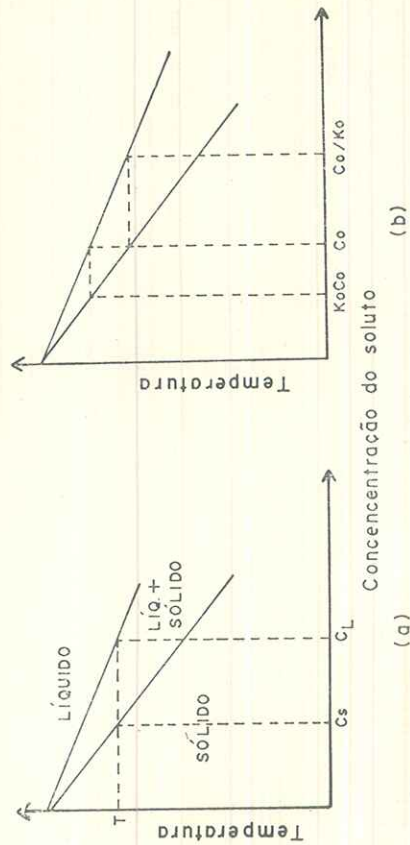


FIG. 1

Para cada temperatura ficam determinadas duas concentrações C_L e C_s nas fases líquida e sólida respectivamente, em contato e que se encontram em equilíbrio termodinâmico (2).

A razão $C_s/C_L = K_0$ recebe diferentes denominações conforme os autores, como coeficiente de partição, de distribuição, de purificação, segregação e outros (1,2,3,4,6).

No processo aqui representado, K_0 foi considerado constante, como consequência da substituição das curvas pelas semi-retas, e menor que 1, o que significa fisicamente que a presença do soluto baixa o ponto de solidificação da solução.

Acima da curva *liquidus* a solução se encontra no estado líquido, com uma configuração estável. Quando é resfriada lentamente, ao peneirar na região entre as semi-retas, passa por um certo grau de superfusão (5), quando começa a nucleação, com o surgimento por flutuações termodinâmicas dos primeiros germes cristalinos (6), verificando-se nas imediações da interface o equilíbrio metastável.

O crescimento posterior dos núcleos gerados depende, dentre outros parâmetros, da forma da interface (que é uma superfície isotérmica de equilíbrio, função da concentração) e da velocidade com que esta se desloca (7).

Quando a velocidade de crescimento é pequena, em cada instante verifica-se a relação $C_s = K_0 C_L$ entre as concentrações contíguas à interface, nas duas fases. Como no caso considerado $C_s < C_L$, resulta rejeição de soluto para a fase líquida, nas imediações da interface, e consequentemente um aumento da concentração nessa região. Reduzindo-se lentamente a temperatura, o processo prossegue com um aumento contínuo da concentração C_L e concomitantemente de C_s , resultando, no cristal que está crescendo, uma distribuição característica de concentrações.

A experiência mostra que numa solução de dimensões infinitas, comparada com a dimensão do cristal que está crescendo, a concentração C_s tende assintoticamente à concentração C_0 inicialmente existente na solução no estado líquido (concentração uniformizada) (4).

O excesso de soluto que vai sendo continuamente despejado na interface, vai se difundindo na massa líquida sob o efeito do gradiente de concentração gerado, do seu grau de agitação, convecção natural oriunda de diferenças de densidade, etc.

O coeficiente de partição K_0 somente se verifica para velocidades de crescimento tendendo a zero. Para os casos reais, $C_s/C_L = K$

denominado coeficiente efetivo de partição. A partir de hipóteses sobre a cinética de transferência de átomos, nos dois sentidos através da interface, têm sido sugeridas expressões que relacionam K , K_0 e a velocidade de crescimento (1,2,9).

Pesquisas têm sido realizadas no sentido de obter-se uma expressão conveniente para C_s nas mais variadas condições de crescimento (1,2,3,9).

Os resultados são entretanto discordantes para os processos condicionados à ausência de agitação no líquido, admitindo-se somente difusão ordinária nesta fase.

O que se pretende com o presente trabalho é oferecer novos subsídios, para este caso em particular, à luz de hipóteses termodinâmicas que têm sido confirmadas.

Como os demais autores (2,3,9), vamos nos deter por razões simplificadoras à solidificação de um espécime linear infinito de seção constante unitária, com concentração inicial C_0 , quando encontra-se completamente liquefeito (Fig. 2).

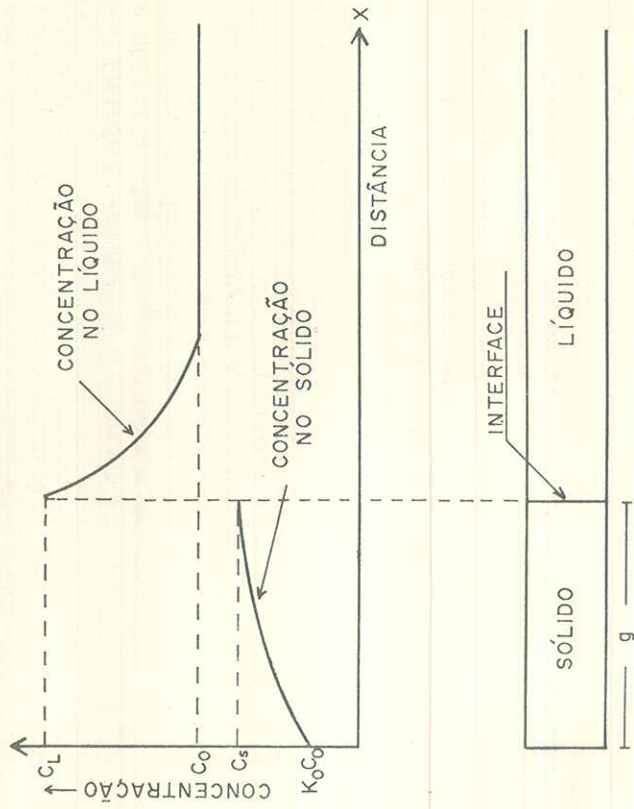


FIG. 2

O campo térmico é tal que suas isotermas são planos perpendiculares ao eixo x , que coincide com o eixo do espécime e a isoterma de equilíbrio entre as fases (interface) se desloca da esquerda para a direita com velocidade constante v .

Nos casos práticos, as velocidades de crescimento correspondem a pequenos gradientes de temperatura de modo que o líquido permanece aproximadamente um volume isotérmico.

Por verificar-se nas duas fases o transporte de massa do soluto exclusivamente por difusão ordinária (10, 11), a solução do problema requer achar-se soluções para as equações diferenciais do tipo:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = 0 \quad (1)$$

conhecida como 2.^a lei de FICK, onde o índice i refere-se à fase apropriada, D_i às difusividades (ou coeficientes de difusão) e t à variável tempo.

As soluções exigem o estabelecimento de condições de contorno compatíveis com as transferências de massa que ocorrem continuamente na interface, condições iniciais e finais, bem como as demais características do processo.

Para solidificações lentas com somente difusão ordinária, tem sido usada com frequência a solução proposta por TILLER e outros (9), que deduziu para C_s a seguinte expressão:

$$C_s = C_0 \left\{ (1-K_0) \left[1 - e^{-\left(K_0 - \frac{v}{D} \right) x} \right] + K_0 \right\} \quad (2)$$

onde x é o comprimento do espécime que se originou no ponto $x = 0$.

Esta equação deriva de uma transformada de (1), por uma substituição de variáveis que transfere a origem do sistema de coordenadas para a interface.

Na sua dedução, tanto TILLER como outros autores (2,3), fundamentam-se na seguinte hipótese:

“As razões dos incrementos de $C_s - C_0$ para as variações correspondentes no comprimento do espécime, são proporcionais a $C_s - C_0$ ”.

Afirma TILLER a respeito: “a justificativa desta assunção é que ela parece plausível e é a mais simples possível que atende as condições de fronteira impostas”.

Na demonstração de TILLER, bem como dos demais citados, adotam-se soluções exponenciais para a distribuição de concentrações na fase líquida que, *independentemente do tempo*, tendem assintoticamente a C_0 . Isto equivale a admitir-se que a “onda de propagação” das variações de concentração tem velocidade infinita, isto é, a perturbação na concentração dos átomos de soluto, que se inicia no momento em que a extremidade esquerda do espécime começa a solidificar-se, estende-se instantaneamente a todo ele, independentemente do seu comprimento, o que a experiência demonstra ser incorreto.

Para evitar esta incongruência propomos a solução que se segue: A resolução da equação de FICK no regime transitório é impraticável na maioria dos casos (10,11,13). A equação (1) refere-se a um sistema Σ (Fig. 3), onde o eixo x tem a direção do cristal, com a origem na extremidade esquerda do espécime.

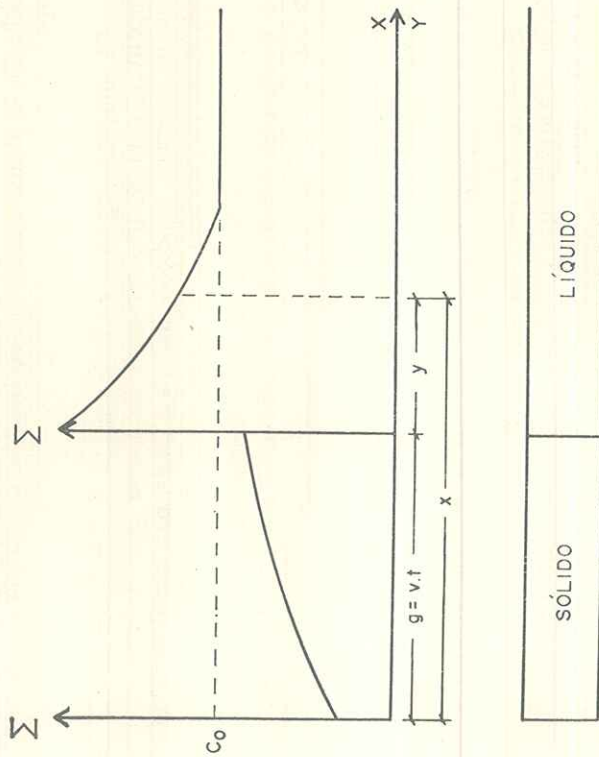


FIG. 3

Vamos recorrer a um referencial auxiliar Σ' , cujo eixo das abscissas y coincide com x , porém a origem, situada sobre a interface, coincide com

Admitamos que os coeficientes de difusão D_L e D_s do soluto nas fases líquida e sólida sejam constantes e que D_s seja desprezível quando comparado a D_L , o que está de acordo com a observação.

Para referirmos a equação de difusão (1) ao sistema Σ' basta usarmos a translação:

$$x = y + vt \quad (3)$$

onde $g = vt$ representa o comprimento do cristal (parte solidificada) no instante t .

Com a substituição indicada, no referencial móvel a equação de FICK toma a forma:

$$\frac{d^2 C}{dy^2} + \alpha \frac{dC}{dy} = 0 \quad \text{com } \alpha = \frac{v}{D_L} \quad (4)$$

Esta transformação converte o fenômeno transitório no sistema Σ , num fenômeno estacionário no sistema Σ' .

A equação (4) que rege a distribuição do soluto na massa líquida durante o crescimento, em cada instante admite uma solução do tipo:

$$C = \beta_1 + \beta_2 e^{-\alpha y} \quad (5)$$

onde os parâmetros β_1 e β_2 independem de y , sendo funções exclusivamente do tempo. Ela representa, em cada instante, uma “onda exponencial de perturbação” na concentração, na fase líquida, em frente à interface. O fenômeno pode ser visualizado na figura (3).

Fundamentalmente admitimos o seguinte:

- 1 — A “frente de onda de perturbação” na concentração se propaga com velocidade finita. Quando $y = \delta$, $C = C_0$.
- 2 — Em qualquer instante β_1 é igual à concentração C_s na interface, na banda sólida.

A primeira condição é evidente, uma vez que não estabelece, a priori, como varia δ em função de g .

A segunda é uma consequência do equilíbrio termodinâmico do sistema.

O avanço do plano da interface, com velocidade constante exige certo grau de superfusão, o que significa que na zona fronteira, o líqui-

do se encontra em equilíbrio metastável correspondente à região entre as curvas *liquidus* e *solidus* (5, 12).

Nessa zona a concentração máxima possível é C_L e o limite inferior, embora não atingido, é C_s . Portanto, é razoável aceitarmos que a configuração de equilíbrio adquirida aí pela distribuição de concentrações, que deve satisfazer a equação (5), é aquela cujo mínimo (extrapolado) coincide com o valor estável C_s , compatível com a temperatura.

Esta hipótese apresenta-se coerente quando aplicada à cinética da cristalização. Com ela pode-se chegar, por exemplo, à mesma expressão para o coeficiente efetivo de distribuição obtido por BURTON e outros (2), que em sua análise utilizaram-se da teoria cinética das reações heterogêneas de NERNST.

Aos dois princípios anteriores vamos acrescentar as seguintes propriedades que traduzem condições de contorno.

3 — Ao iniciar-se o cristal (parte solidificada), $C_s = K_0 C_0$.
 4 — Em qualquer instante, na interface $C_s = K_0 C_L$, onde $C_L = C$ para $y = 0$.

5 — Na “frente de onda” de perturbação — ponto que separa a parte perturbada daquela em que a concentração conserva seu valor inicial C_0 — para $y = \delta$, $C = C_0$.

6 — Nas trocas verificadas na interface, a massa do soluto se conserva.

A condição (2) permite reescrevermos a equação (5) assim:

$$C = C_s + \beta_2 e^{-\alpha y} \quad (6)$$

Calculando C na origem ($y = 0$) e aplicando a condição (4) chega-se a:

$$\beta_2 = \frac{1-K_0}{K_0} C_s \quad (7)$$

valor esse que substituído em (6) dá:

$$C = C_s \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-\alpha y} \right) \quad (8)$$

A aplicação da condição 5) à expressão anterior, permite-nos escrever:

$$C_s = \frac{C_0}{1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-\alpha \delta}} \quad (9)$$

A equação (9) mostra que $C_s = K_0 C_0$ para $\delta = 0$ e $C_s = C_0$ quando $\delta = \infty$ e ainda que C_s cresce continuamente com δ .

Para a solução definitiva do problema é preciso que se encontre a função

$$g = \phi(\delta) \quad (10)$$

ou a sua inversa, de tal modo que para $\delta \rightarrow 0$, $\phi(\delta) \rightarrow 0$ e para $\delta \rightarrow \infty$, $\phi(\delta) \rightarrow \infty$.

É fácil identificar-se que a integral

$$A \phi(\delta) = \int_0^g (C_0 - C_s) dg$$

exprime a massa total do soluto rejeitada pelo cristal até atingir o comprimento g .

Identicamente, o excesso de massa do soluto recebido pelo líquido no mesmo período é igual a

$$B\delta = \int_0^\delta (C - C_0) dy$$

Para que nas trocas na interface se conserve a massa do soluto (6.ª condição), ter-se-á:

$$A \phi(\delta) = B \delta$$

A equação (11), cuja resolução apresenta grandes dificuldades de cálculo, admite a seguinte solução aproximada (6b).

Esta expressão para g é plenamente satisfatória para a grande maioria dos problemas surgidos durante a produção de monocristais.

$$g = \frac{1 - K_0}{K_0} \left[e^{-\alpha \delta} \left(\delta + \frac{2}{\alpha} \right) + \left(\delta - \frac{2}{\alpha} \right) \right] + \frac{\alpha \delta^2}{2}$$

Observamos que a solução acima, satisfaz as condições de contorno exigidas para a função $g = \phi(\delta)$ no número (10).

BIBLIOGRAFIA

- 1 — W. G. PFANN, Techniques of Zone Melting and Crystal Growing, in Solid State Physics — Vol. 4, Frederick Seitz e David Turnbull — Academic Press Inc., p. 423 (1957).
- 2 — J. A. BURTON, R. C. PRIM e W. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 21, 1987-1996 (1953).
- 3 — R. G. POHL, J. Appl. Phys. 25, 1170 (1954).
- 4 — R. H. McFEE, J. Chem. Phys. 15, 856 (1947).
- 5 — W. HILLIG e D. TURNBULL, J. Chem. Phys. 24, p. 219 (1956).
- 6 — A. B. TAVARES, a) Bol. Dep. Mat. e Est., 3, 23, Araraquara, S.P. (1966). b) Bol. Dep. Mat. e Est., nº 10, Araraquara, S.P. (1975).
- 7 — G. F. BOLLING e W. A. TILLER, J. Appl. Phys. 31, 2040 (1961).
- 8 — C. D. THURMOND, Semicondutores, Rheinhold, New York, p. 145. (1959).
- 9 — W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER e B. CHALMERS, Acta Metallurgica, 1, p. 428-437, (1953).
- 10 — P. G. SHEWMON, Diffusion in solids, McGraw-Hill Book Co., New York (1963).
- 11 — M. JAKOB e G. A. HAWKINS, Elements of Heat Transfer — John Wiley & Sons, New York, p. 273-288 (1957).
- 12 — W. A. TILLER, Principles of Solidification in the Art and Science of Growing Crystals, John Wiley & Sons, New York, p. 290 (1963).
- 13 — P. PROTOPAPAS, H. C. ANDERSEN e N. A. D. PARLEE, J. Chem. Phys. 59 (1973).