

BRJ8 110-12
INIS-BR--624

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PURIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE LiF EM FORNO DE AQUECIMENTO POR
INDUÇÃO COM CONTROLE ELETRÔNICO DE TEMPERATURA**

RUBENS NUNES DE FARIA JUNIOR

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO
1985

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Spero Penha Morato pelo apoio, interesse demonstrado e a indispensável orientação deste trabalho.
- À Dra. Arlete Cassanho pela colaboração prestada nesta dissertação.
- Ao Nelson e Eguiberto pelas medidas de difração de raios-X, valiosas discussões e incentivo.
- À Tânia pelas análises espectrográficas realizadas.
- Ao Walter e Ermeindo pela amizade e participação na montagem do sistema de vácuo.
- Ao Gessê pelas proveitosas sugestões técnicas.
- Ao Ney e Antonio pela revisão final da redação, sugestões e apoio.
- Ao João Carlos e Ricardo pela confecção dos desenhos.
- Ao Paschoal pelo estímulo e apoio demonstrado durante a execução final deste trabalho.
- À Haydêz e Eulália pelo encorajamento e dedicação.
- A todos os amigos da Metalurgia que contribuíram para a elaboração deste trabalho.
- Ao Oscar pela amizade e valiosas sugestões.
- À Emília, Dolores, Ângela, Deives, Elcio, Pei, Rosana, Sonia e Fernando pela amizade, incentivo e apoio constantes.
- Ao Pronuclear e ao IPEN - CNEN/SP pelo auxílio financeiro, ao ME pelas condições oferecidas para a realização do trabalho e a Nuclemon pelo fornecimento do LiF.

PURIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE LiF EM FORNO DE AQUECIMENTO POR INDUÇÃO COM CONTROLE ELETRÔNICO DE TEMPERATURA

Rubens Nunes de Faria Junior

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema eletrônico de controle de potência para um gerador de rádio frequência e um forno de quartzo com aquecimento por indução, a vácuo, para crescimento e purificação de cristais. Foi crescido um monocristal de LiF pelo método de Czochralski para teste do controle de temperatura e do forno de quartzo. Este cristal foi caracterizado por difração de raios-X, tendo resultado num monocristal de boa qualidade óptica. Utilizou-se o fluoreto de lítio produzido pela Nuclemon, fornecido com 95% de pureza, como matéria-prima para ser purificada pelo método de Bridgmann vertical. A espectrografia de emissão realizada sobre o cristal demonstrou ter havido segregação de impurezas. Este método mostrou-se conveniente para a purificação do material de procedência nacional, tendo-se obtido uma pureza de 99,9% numa primeira cristalização.

PURIFICATION AND GROWTH OF LiF BY INDUCTION HEATING FURNACE
WITH ELECTRONIC TEMPERATURE CONTROL

Rubens Nunes de Faria Junior

ABSTRACT

An electronic power control system for a radio frequency generator and a quartz vacuum furnace heated by induction were developed. This furnace was employed for the growth of single crystals and purification of starting materials. A lithium fluoride single crystal was grown by the Czochralski technique in order to test the temperature control and the quartz furnace. An X-ray diffraction analysis of the crystal revealed the monocrystallinity high optical quality of the crystal obtained. Lithium fluoride of 95% purity prepared by Nuclemon starting material was purified by a vertical Bridgmann method. The emission spectrographic analysis of the purified crystal demonstrated the segregation of impurities. This study showed that the purification by this method of starting materials produced by local industry resulted in a crystal 99.9% pure in the first crystallization.

SUMÁRIO

	Pag.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I-1. Considerações Gerais	1
I-2. O Fluoreto de Lítio	2
I-3. Controle de Temperatura em Fornos de <u>In</u> dução	5
I-4. Objetivos do Trabalho	7
CAPÍTULO II - AQUECIMENTO INDUTIVO	8
II-1. Fenômenos do Aquecimento por Rádio Fre- quência	8
II-1.1. Considerações Gerais	8
II-1.2. Perdas por Histerese.....	10
II-1.3. Perdas por Correntes de Foucault	13
II-1.4. Efeito Pelicular	15
II-1.5. Tamanho da Peça de Trabalho....	18
II-2. Teoria do Aquecimento Indutivo	19
II-2.1. Profundidade de Penetração.....	19
II-2.2. Equações Básicas de Transforma- ção	22
II-2.3. Distribuição de Calor	32
II-2.4. Escolha da Frequência	32
II-3. Bobinas para Aquecimento Indutivo	33

	Pag.
II-3.1. Concepção Geral do Indutor	33
II-3-2. Tecnologia para Confecção dos Indutores	39
II-3.3. Cálculo do Indutor pelo Método do Circuito Equivalente.....	41
II-3.4. Refrigeração dos Indutores	41
II-4. Sistemas de Rádio Frequência.....	42
II-4.1. Princípios do Gerador de RF....	42
II-4.2. Válvulas para Aquecimento Indu- tivo	44
II-4.3. Cálculo do Triodo Operando em Classe C.....	44
II-4.4. Circuitos de Saída para Casamen- to de Impedância	45
II-5. Controle de Potência em Fornos de Indu- ção	45
II-5.1. Introdução	45
II-5.2. Classificação dos Sistemas de Controle	46
II-5.3. Dispositivos de Controle de Po- tência	50
 CAPÍTULO III - CRESCIMENTO DE LIF PELA TÉCNICA DE CZOCHEWSKI	 54
III-1. Introdução	54
III-2. Crescimento de Monocristais pelo Método Czochralski	54

	Pag.
III-2.1. Equipamentos	56
III-3. Parte Experimental.....	57
III-3.1. Descrição do Equipamento Utili- zado.....	57
III-3.2. Procedimento	60
III-3.3. Sistema de Controle da Corren- te de Grade.....	61
III-3.4. Resultados experimentais: Cres- cimento de LiF.....	64
 CAPÍTULO IV - PURIFICAÇÃO DO LiF PRODUZIDO PELA NU- CLEMON.....	 66
IV-1. Introdução.....	66
IV-2. Purificação pela Técnica de Cristaliza- ção Normal (Bridgmann e Czochralski)...	67
IV-2.1. Distribuição da Impureza ao Lon- go do Cristal.....	70
IV-3. A Técnica de Bridgmann.....	71
IV-4. Parte Experimental.....	73
IV-4.1. Descrição do Equipamento Utilizado...	73
IV-4.2. Procedimento	75
IV-4.3. Resultados	76
 CAPÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DO FLUORETO DE LÍTIO....	 77
V-1. Difração de Raios-X.....	77
V-1.1. Lei de Bragg.....	77
V-1.2. Método de Laue.....	78

	Pag.
V-1.3. Resultados das Análises de Raios-X.....	79
V-2. Análise Quantitativa por Espectrografia de Emissão	82
V-2.1. Considerações Gerais	82
V-2.2. Análise Espectrográfica do LiF..	83
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I-1. Considerações Gerais

A purificação de materiais, assim como o crescimento de monocristais com pontos de fusão elevados, sempre apresentam problemas quando o aquecimento é realizado em fornos resistivos. Duas dificuldades principais podem ser ressaltadas: a obtenção de resistências para altas temperaturas com vida útil longa e a contaminação do material com impurezas liberadas durante o aquecimento ou à temperatura de operação (trabalho), uma vez que as mesmas ficam em contato com a atmosfera de crescimento (14).

Tais problemas desaparecem com o emprego de um gerador de rádio frequência (r.f.) como fonte de calor. Portanto, o desenvolvimento de um forno com aquecimento por indução (ou forno de indução) é de vital importância para um laboratório de crescimento de cristais que almeje o crescimento de todos os tipos de materiais. O crescimento de monocristais de boa qualidade exige um rigoroso controle de temperatura dos fornos utilizados.

A indústria nacional produz geradores de rádio frequência com controle grosseiro de potência, uma vez que o emprego a que estes se destinam não exige um controle preciso. Tal controle, todavia, não é suficiente quando se pre

tende empregá-los para crescimento e purificação de materiais. Como o controle rigoroso de temperatura só é utilizado em áreas restritas e envolve vários problemas de ordem técnica, blindagens especiais para alta frequência, etc., os fabricantes de geradores não tem especial interesse em custear uma pesquisa nesse campo.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de controle preciso de potência para um gerador de r.f. nacional, assim como um forno de quartzo para crescimento e purificação de cristais.

Como a meta principal foi a implantação deste sistema em um gerador nacional, escolheu-se para os testes um material com ponto de fusão não muito alto tendo em vista que materiais com tais propriedades sempre apresentam problemas de crescimento, os quais fogem ao escopo deste trabalho.

I-2. O Fluoreto de Lítio

O fluoreto de lítio ultrapuro tem notória importância na área nuclear. Monocristais crescidos a partir deste material são atualmente utilizados em Dosimetria (24), Janelas Ópticas para Espectroscópio Ultravioleta, Lasers de Fluoretos Ternários (1), Lasers de Centro de Cor (19), Monocromadores de Raios-X, etc.

A matéria-prima para produção de monocristais de fluoreto de lítio (LiF) ultrapuro e de qualidade óptica para o emprego na indústria nuclear e em óptica, em geral, é

importada, pois o fluoreto de lítio nacional produzido e comercializado pela Nuclemon não possui pureza óptica suficiente como matéria-prima a ser utilizado no crescimento de monocristais. O desenvolvimento de um processo de purificação do LiF aqui produzido, se faz necessário para uma total independência da importação deste material.

Conseqüentemente, foi desenvolvido um sistema de purificação e crescimento de fluoreto de lítio nacional utilizando o processo de cristalização normal, sendo que a purificação foi feita pela técnica de Bridgmann e o crescimento pela técnica de Czochralski.

O aquecimento foi realizado através de um forno com aquecimento por rádio frequência, visando em primeiro lugar a implantação de um sistema de controle de temperatura neste forno que obedecesse a um alto padrão de controle, necessário para crescimento de monocristais. Uma vez implantado este controle de temperatura no forno e comprovado seu funcionamento, este poderia ser futuramente utilizado no crescimento e purificação de materiais com ponto de fusão mais elevados (20) tal como a fluorita nacional, a qual, devidamente purificada, substituiria a importação do fluoreto de cálcio, que é muito caro e amplamente utilizado em óptica.

O Fluoreto de Lítio da Nuclemon

O minério Ambligonita (fluofosfato de lítio e alumínio) tem sua origem nos pegmatitos que são encontrados em Minas Gerais, Bahia, Rio Grande do Norte, Ceará e Paraíba. A Ambligonita possui a seguinte composição: Li_2O (6 a 9%),

Al_2O_3 (30%), P_2O_5 (48%) e 5% de umidade (decorrente do processo de cristalização).

O processamento do minério Ambligonita para obtenção do fluoreto de lítio pode ser esquematizado nas seguintes etapas:

- 1) Tratamento Pirometalúrgico.
 - a) Britamento do minério.
 - b) Prê-calцинаção em forno rotativo a $800^{\circ}C$.
 - c) Moagem.
 - d) Emplastamento em ácido sulfúrico (100 Kg de minério para 15 litros de H_2SO_4 concentrado) em um equipamento tipo rosca sem fim.
 - e) Calцинаção da pasta a $1000^{\circ}C$.
- 2) Tratamentos Químicos
 - a) Lixiviação da pasta com H_2O .
 - b) Retirada do sulfato de lítio (Li_2SO_4) solúvel.
 - c) Filtragem.
 - d) Purificação do sulfato de lítio com água oxigenada (H_2O_2).
 - e) Precipitação da solução purificada com carbonato de sódio (barrilha).
 - f) Obtenção do carbonato de lítio (resíduo).
 - g) Dissolução do carbonato de lítio com ácido clorídrico, obtendo cloreto de lítio.
 - h) Ataque ao cloreto de lítio com bi-fluoreto de amônia, obtendo o fluoreto de lítio.
 - i) o LiF é então filtrado, lavado, secado e peneirado.

Este fluoreto de lítio é então acondicionado em

tambores de papelão revestidos internamente com sacos de polietileno, com capacidade de 12 Kg do material.

O LiF produzido pela Nuclemon, em pó de cor branca, tem as seguintes propriedades: estável ao ar e ao vapor de água, solúvel em ácidos diluídos, e vem com as seguintes especificações:

Fluoreto de Lítio (LiF).....	95,0 % min.
Ferro (FeO ₃).....	0,05 % máx.
Sódio (Na ₂ O).....	2,0 % máx.
Sulfato (SO ₃).....	2,0 % máx.
Acidez (HF)	0,1 % máx.

I-3. Controle de Temperatura em Fornos de Indução

Variações de temperatura durante o crescimento de monocristais alteram a velocidade de crescimento provocando mudanças no diâmetro do cristal e estão associadas com imperfeições. A falta de controle de temperatura durante o resfriamento resulta em tensões internas no cristal. A estabilidade térmica durante o crescimento é essencial para a produção de monocristais de boa qualidade (14).

Na purificação de materiais, o controle de temperatura também é muito importante, pois variações nesta, causam um deslocamento da interface sólido-líquido, o que pode acarretar na não purificação do material. Por estas razões é que o controle preciso de temperatura se faz necessário em crescimento de monocristais e purificação de materiais.

Em geradores de rádio frequência é possível utili

zar dois sistemas de controle de potência em paralelo (2, 21): um sistema rápido, controlando a corrente de grade, podendo atuar em apenas 5% da potência e um sistema lento que controla a potência de 10 a 95%. A figura 1-1 mostra um diagrama em blocos simplificado destes dois sistemas.

Em operação normal o controle lento só é utilizado quando grandes variações na potência se fazem necessárias; para o controle fino de temperatura deve atuar o sistema rápido. O controle lento, na maioria dos casos, é feito manualmente, mas pode também ser automatizado. Controlando a potência de um gerador de r.f. através da grade tem-se duas vantagens imediatas: o custo baixo do sistema (a grade necessita de pequenas potências para o controle) e a sua rapidez.

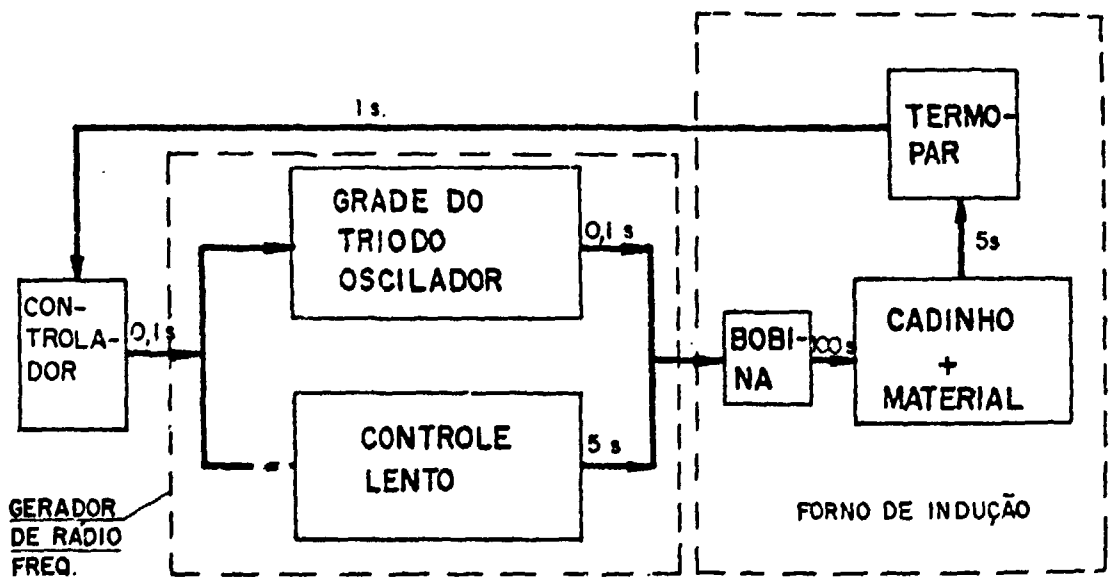


FIG. 1-1. Sistema de controle de potência de dois estágios em forno de indução.

I-4. Objetivos do Trabalho

O objetivo principal do trabalho foi desenvolver um sistema de controle de potência para um gerador de rádio frequência, para aplicação em crescimento de monocristais ou purificação de materiais, cujo controle de temperatura alcançasse uma precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, na faixa de temperaturas de operação.

Como consequência, mas de igual importância, tornou-se necessário desenvolver um forno de quartzo com aquecimento por indução, a vácuo, para a comprovação do controle de temperatura. Com isso pode-se aplicar este forno para a obtenção de materiais ultrapuros por cristalização normal vertical (processo Bridgmann) bem como para o crescimento de monocristais pela técnica Czochralski.

O material escolhido para os testes do forno foi o fluoreto de lítio, pelo fato de ter várias aplicações na área nuclear, e também por ser um material amplamente utilizado em nossos laboratórios. Além disso, o LiF, de qualidade industrial, é produzido comercialmente no Brasil pela Nuclemon. Portanto o desenvolvimento de um método de obtenção de fluoreto de lítio ultrapuro para nosso próprio consumo reveste-se da maior importância, eliminando-se a necessidade de importar o produto.

CAPÍTULO II - AQUECIMENTO INDUTIVO

II-1. Fenômenos do Aquecimento por Rádio Frequência

II-1.1. Considerações Gerais

A característica do aquecimento por rádio frequência (ou aquecimento por alta frequência, como também é chamado) é a formação de calor como resultado direto da energia fornecida pelo campo eletromagnético estabelecido, e não por convecção, condução, radiação ou chamas (28).

Em princípio, podem-se distinguir duas variantes do fenômeno:

a) Aquecimento indutivo do material, quando este é um condutor de eletricidade.

b) Aquecimento capacitivo do material, quando este é um dielétrico (isolante) com perdas.

O aquecimento indutivo se baseia na produção de calor por correntes de Foucault (também chamadas de correntes parasitas) e pelas perdas por histerese. No aquecimento dielétrico o material é colocado entre as armaduras de um capacitor no qual se aplica uma tensão alternada, resultando num aquecimento pelo movimento das cargas superficiais, devido ao campo elétrico variável. O aquecimento indutivo e capacitivo são chamados genericamente de aquecimento por rá

dio freqüência, pois, juntos, envolvem uma vasta gama de freqüências, desde as mais baixas, como 50 Hz (audio freqüência), até as mais altas, da ordem de 100 MHz (rádio freqüência).

O aquecimento por indução depende de um campo eletromagnético variável, mas nem sempre requer alta freqüência. Sua gama de freqüências pode ser estimada na faixa que vai de 50 Hz até 10 MHz. Já o aquecimento dielétrico depende de campos elétricos de alta freqüência que vão de 1 MHz até 100 MHz.

Histórico do Aquecimento Indutivo

Faraday (1791 - 1867) foi o primeiro a estudar os princípios fundamentais básicos do aquecimento indutivo. A princípio o fenômeno foi visto sob o aspecto dos seus efeitos indesejáveis, e muitos estudos foram feitos para encontrar métodos a fim de reduzir os efeitos do aquecimento de maneira que aparelhos como transformadores, motores e geradores pudessem tornar-se mais eficientes (31).

O interesse na possibilidade de fundir metais por indução começou em 1916. Uma das primeiras aplicações comerciais foi a fundição de pequenas cargas utilizando-se geradores de centelha (spark-gap) e também o aquecimento dos elementos metálicos de válvulas termoiônicas para expulsar gases adsorvidos, antes de selar as mesmas (3).

Alguns anos antes da Segunda Guerra Mundial algumas indústrias começaram a perceber que o aquecimento indutivo asseguraria a solução para uma ampla variedade de aplicações especializadas (8). Desde então, progressos conside-

ráveis permitiram considerar o aquecimento indutivo como uma fonte de energia das mais práticas e das mais rentáveis.

II-1.2. Perdas por Histerese

As perdas por histerese são ocorrem em materiais ferromagnéticos. A característica principal das substâncias ferromagnéticas é que elas apresentam uma magnetização permanente, o que indica uma tendência natural dos momentos magnéticos de seus átomos ou moléculas de alinharem-se sob suas mútuas interações. A magnetita e outros ímãs naturais, são exemplos de substâncias ferromagnéticas.

Apesar de sua origem ser diferente, o ferromagnetismo é, entretanto, semelhante à ferroeletricidade em todo o seu comportamento. Ele está associado a uma interação entre os "spins" S_1 e S_2 de dois elétrons que, basicamente, é da forma $-JS_1.S_2$, onde a quantidade J , denominada integral de troca, depende da distância entre os elétrons. Quando J é positivo, o equilíbrio é alcançado se S_1 e S_2 são paralelos, resultando em uma orientação paralela dos "spins" eletrônicos em regiões microscópicas chamadas domínios (13) que têm dimensões da ordem de 10^{-8} a 10^{-12} m³ e que contêm de 10^{21} a 10^{17} átomos. A direção e sentido de magnetização de um domínio dependem da estrutura cristalina da substância. Para o ferro, que se cristaliza com uma estrutura cúbica de corpo centrado as direções e sentidos de fácil magnetização estão ao longo de três eixos do cubo (direções $\{110\}$). Em materiais ferromagnéticos, os domínios podem se orientar espontaneamente, em diferentes direções, dando um efeito to-

tal, ou macroscópico, que pode ser nulo ou desprezível.

Na presença de um campo magnético externo, os domínios sofrem dois efeitos: os domínios orientados favoravelmente, em relação ao campo magnético, aumentam a custa dos orientados menos favoravelmente (Fig. 2-1b); enquanto a intensidade do campo magnético externo aumenta, a magnetização dos domínios tende a se alinhar na direção do campo (fig. 2-1c), e a porção de matéria torna-se um ímã.

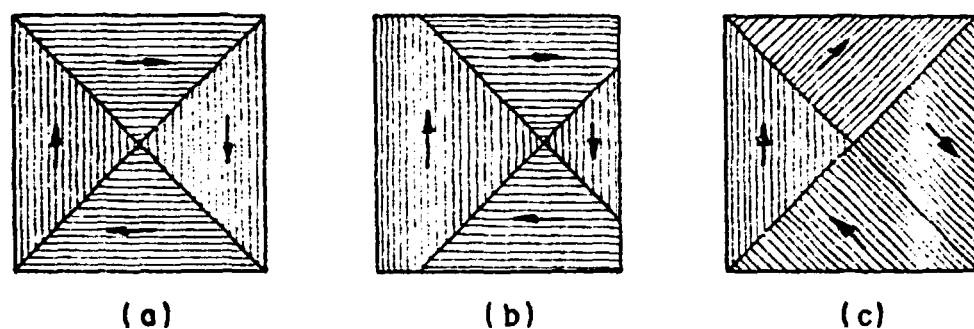


FIG. 2-1. Domínios magnéticos. (a) Substâncias não magnetizadas, (b) Magnetização por crescimento de domínios, (c) Magnetização por orientação de domínios.

Uma vez que os domínios tendem a se alinhar conforme o campo magnético, se aplicarmos um campo eletromagnético variável, eles serão obrigados a se movimentar para se orientarem de acordo com a direção do campo eletromagnético variável. A perda por histerese é resultado direto do movimento dos domínios, isto é, é causada pela fricção entre eles, quando o material é magnetizado primeiro em uma direção e depois em outra.

Os domínios podem ser considerados como pequenos magnetos, os quais se orientam de acordo com o campo eletro

magnético variável. Energia é requerida para movimentá-los, e esta é convertida em calor. A energia requerida para virar os pequenos magnetos uma vez é proporcional à área do ciclo de histerese do material. A figura 2-2 ilustra o ciclo de histerese.

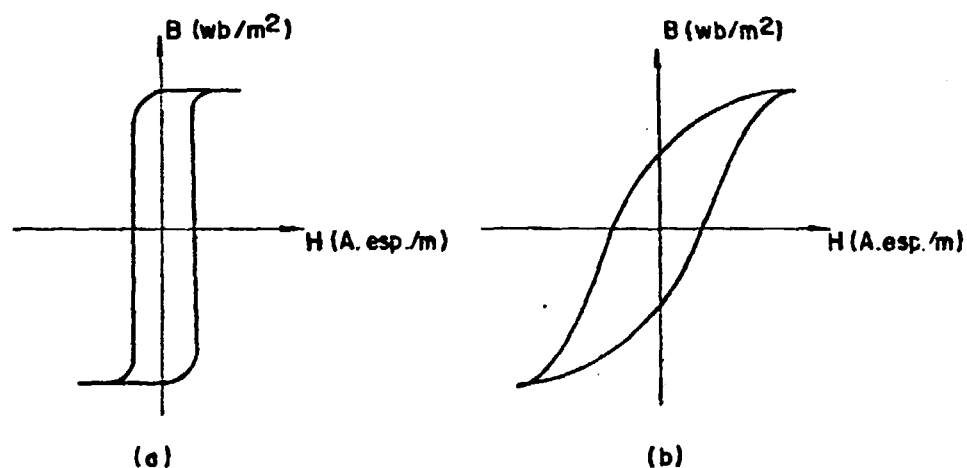


FIG. 2-2. Ciclos de histerese para dois materiais magnéticos. (a) Ferro Doce, (b) Alnico, material para ímãs permanentes.

Ciclos de histerese com áreas pequenas proporcionam pequenas perdas para o aquecimento indutivo, enquanto que os de grande áreas, proporcionam grandes perdas, ou seja, um aquecimento maior.

O ferromagnetismo é uma propriedade que depende da temperatura e para cada substância existe uma temperatura, chamada a temperatura Curie, acima da qual se torna paramagnética. Este fenômeno ocorre quando o movimento térmico é suficientemente grande para contrabalançar as forças de alinhamento. Algumas substâncias que são ferromagnéticas em temperatura ambiente são: ferro, níquel, cobalto e gadol

línio. Suas temperaturas de Curie são, respectivamente, 770°C, 365°C, 1075°C, e 15°C.

As perdas por correntes de Foucault são muito mais importantes do que perdas por histerese no aquecimento indutivo. O aquecimento por indução é aplicado para materiais não ferromagnéticos onde não ocorrem perdas por histerese. Também para o aquecimento de materiais ferromagnéticos onde os propósitos requeiram temperaturas acima do ponto Curie, não podemos contar com as perdas por histerese. Justamente quando o calor é mais necessário, a perda por histerese desaparece. Quando materiais ferromagnéticos são tratados abaixo da temperatura de Curie, as contribuições das perdas por histerese são geralmente tão pequenas que são ignoradas.

Para este trabalho o material a ser aquecido (cadinho) é de grafita, portanto as correntes de Foucault são o único meio de transformar a energia em calor.

II-1.3. Perdas por Correntes de Foucault

Entende-se por corrente de Foucault (ou correntes parasitas) as que um campo eletromagnético variável induz em corpos metálicos. A figura 2-3 mostra um fio no qual circula corrente:

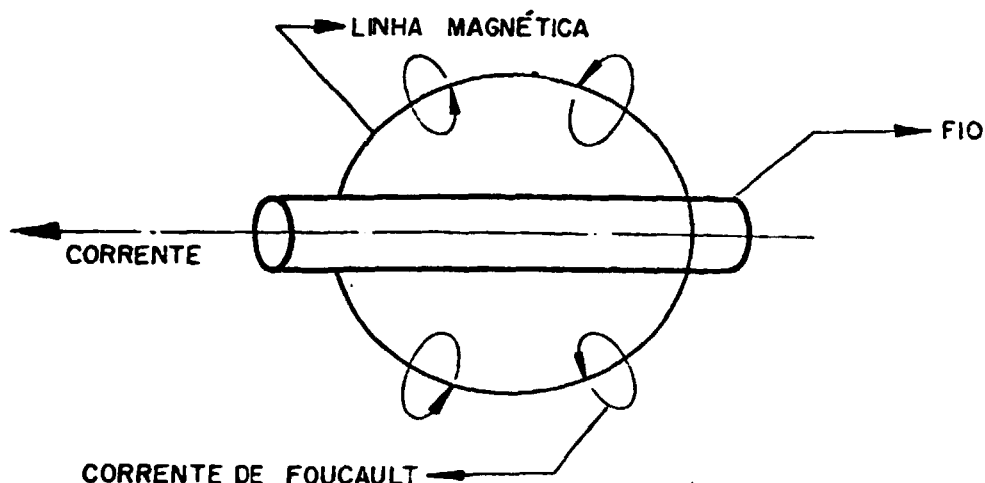


FIG. 2-3. Representação das correntes de Foucault.

Uma vez que há corrente circulando no fio tem-se a formação das linhas de força, que dão origem às correntes de Foucault. Perdas por correntes parasitas ocorrem em qualquer material condutor de eletricidade colocado em um campo eletromagnético variável, e isto causa aquecimento, mesmo se este não possuir propriedades magnéticas (28).

Uma corrente fluindo através de um condutor gera um campo eletromagnético em sua volta. A direção do campo depende da direção da corrente e é dada pela regra da mão direita. Se a corrente no condutor se tornar contrária, o campo também se tornará. Do mesmo modo, se a corrente é alternada o campo também o é. Quando a corrente é máxima, o campo é máximo, pois ambos estão em fase. Pela lei de Lenz as correntes de Foucault induzidas no corpo da figura 2-4, o qual está dentro da bobina, tem direção contrária à corrente da bobina. As correntes parasitas circulando pelo corpo dentro da bobina, cujo material apresenta uma certa resistência R , dissiparão uma potência $(R.I^2)$ a qual, por

efeito Joule, aquecerá o material.

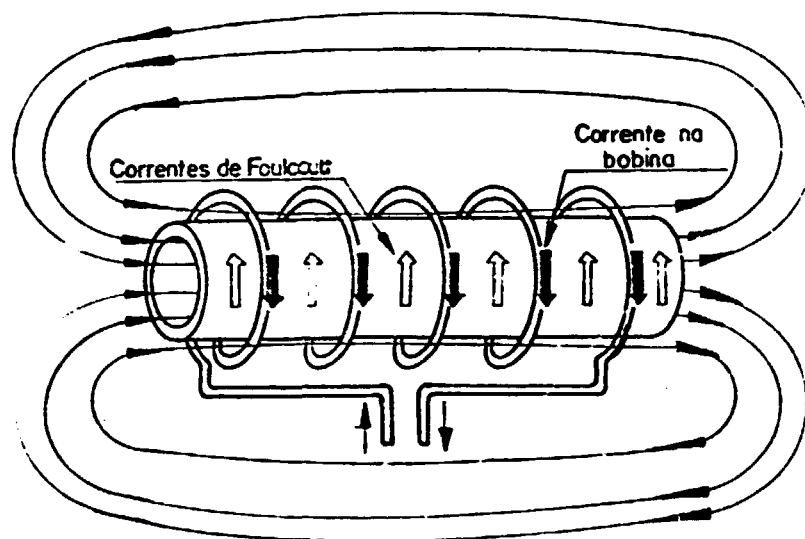


FIG. 2-4. Corrente de Foucault induzidas em um corpo.

II-1.4. Efeito Pelicular

A impedância que um material condutor de eletricidade apresenta à passagem de uma corrente contínua é caracterizada pela resistividade do material (ρ) e é possível calcular a resistência elétrica do condutor conhecendo-se sua forma geométrica. Em substâncias homogêneas, há uma distribuição uniforme de corrente que atravessa uma seção transversal do condutor, ao se aplicar uma tensão. Caso circule pela mesma seção transversal do condutor, uma corrente alternada, a distribuição de corrente não será uniforme. A densidade de corrente no interior do condutor é bastante reduzida, e esta redução depende da frequência da corrente alternada, das propriedades elétricas do material e também das propriedades magnéticas (28). Este fenômeno é conhecido

como efeito pelicular e é definido em termos de seu inverso, ou seja, pela profundidade de penetração.

O efeito pelicular pode ser explicado analisando-se primeiramente o efeito magnético de uma corrente alternada induzida em um tubo fino e em seguida extrapolando este estudo para uma barra.

Uma corrente alternada fluindo em um indutor, gera um campo eletromagnético composto pelas linhas magnéticas de força que dão origem às correntes parasitas no tubo fino, como mostra a figura 2-5. As correntes parasitas induzidas

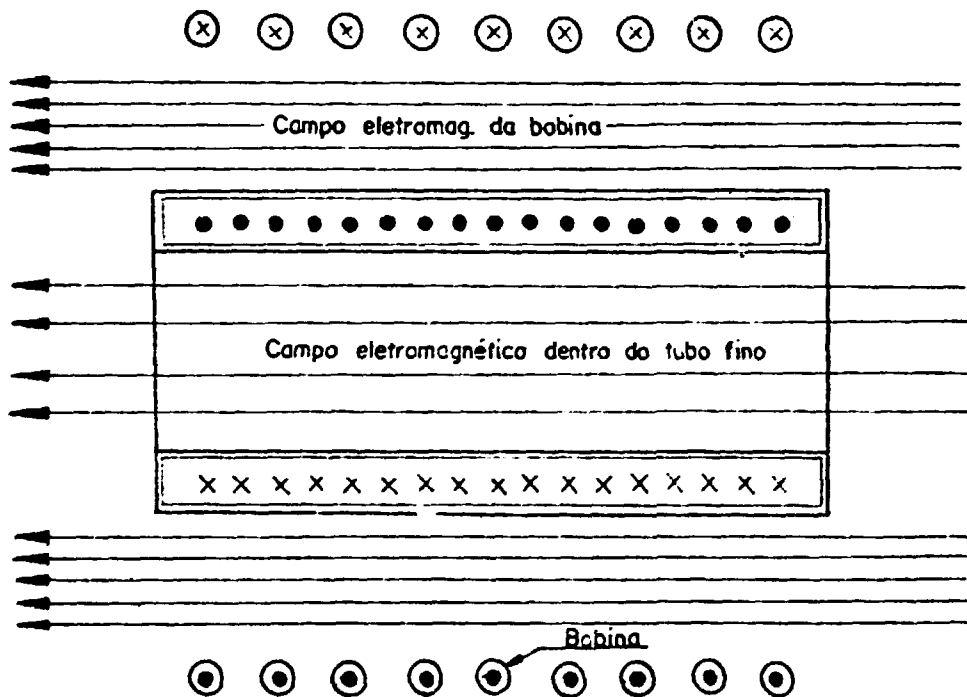


FIG. 2-5. Tubo fino em um indutor.

zidas no tubo fino têm direção contrária à direção da corrente que flui na bobina. Por sua vez as correntes parasitas induzidas no tubo geram seu próprio campo eletromagnético

co, fazendo com que o campo dentro do tubo seja enfraquecido, uma vez que o campo produzido pelo tubo, tem direção contrária à do campo gerado pela bobina (31).

Analisar-se-á agora o caso de uma barra, imaginando que esta seja composta por infinitos tubos finos, como na figura 2-6:

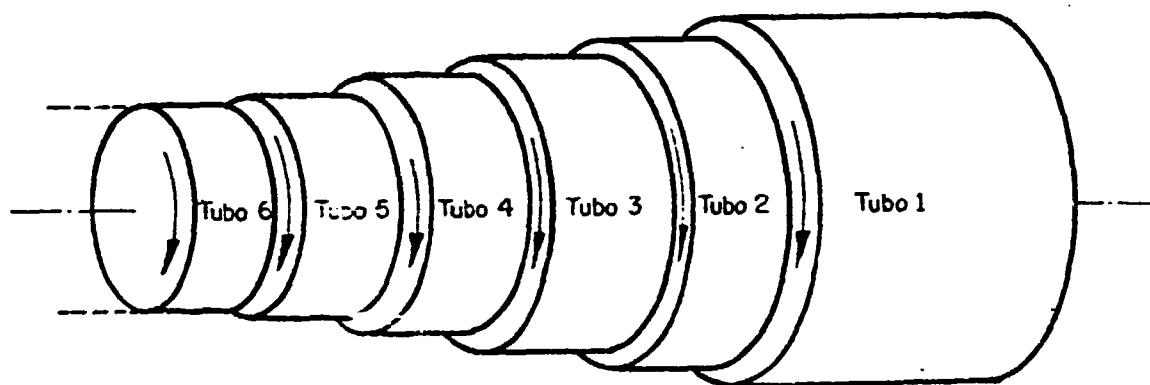


FIG. 2-6. Representação de uma barra.

A corrente total induzida em uma barra é obtida tomando-se o efeito combinado de todas as correntes individuais nos tubos. Quando a barra é colocada em um indutor transportando corrente alternada, o campo eletromagnético por ele gerado induz correntes de Foucault no tubo externo (tubo 1). O tubo 1 gera seu próprio campo eletromagnético contrário, enfraquecendo o seu campo em seu interior (efeito desmagnetizante). Isto significa que um campo mais fraco atuará sobre o tubo 2, portanto, as correntes de Foucault nele induzidas serão menores. Embora a corrente no tubo 2 seja menor que a do tubo 1 ela ainda atuará sobre o campo em seu interior, reduzindo-o, e assim sucessivamente.

As correntes mais profundas são menores, e estão atrasadas em fase, mas são todas da mesma frequência, como

mostra a figura 2-7.

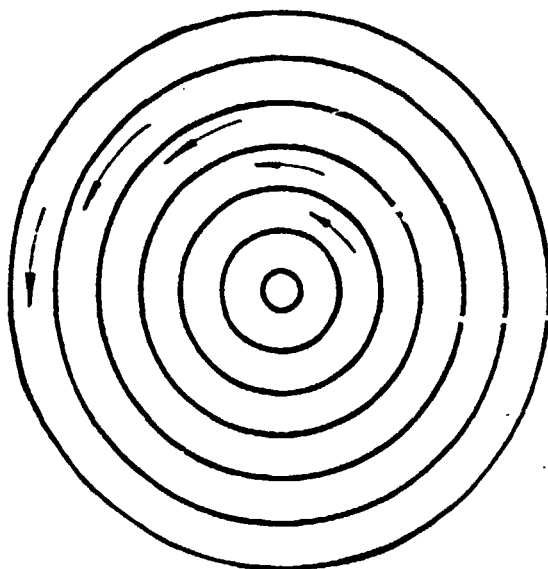


FIG. 2-7. Representação das correntes parasitas induzidas em uma barra.

O efeito completo é que uma densidade de corrente relativamente alta é induzida na superfície da barra, que decresce com a profundidade que se aproxima da direção do centro da barra.

Cabe aqui notar que o efeito pelicular não só ocorre em corpos induzidos pelas correntes de Foucault, mas em qualquer corpo que transporte corrente alternada, tal como em condutores elétricos e nos próprios indutores que transportam corrente alternada de alta ou baixa frequência.

II-1.5. Tamanho da Peça de Trabalho

Sempre alguma tensão e corrente são induzidas em qualquer barra condutora de eletricidade, quando colocada em uma bobina com corrente alternada. Em barras com diâmetros pequenos, estas correntes são muito fracas. Na prática

ca, há um limiar que depende do tamanho da barra, abaixo do qual é ineficiente o aquecimento. Os projetos de núcleos transformadores tiram vantagem disto. O núcleo é dividido em muitas lâminas finas, isoladas umas das outras. Isto garante que as correntes parasitas permaneçam pequenas. Isto não tem efeito, contudo, nas perdas por histerese.

II-2. Teoria do Aquecimento Indutivo

II-2.1. Profundidade de Penetração

Quando uma onda eletromagnética incide na superfície de um metal, a amplitude da densidade de correntes parasitas I_x diminui da superfície para dentro do metal de acordo com a lei exponencial (18):

$$I_x = I_0 e^{-\frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\mu f}{\rho}} \cdot x} \quad (2 - 1)$$

onde I_0 é a amplitude da densidade de corrente na superfície, μ é a permeabilidade magnética, ρ é a resistividade do metal, f é a frequência da onda e c é a velocidade da luz.

A figura 2-8 mostra esta variação na densidade de corrente. No eixo das ordenadas é colocada a razão da densidade de corrente I_x na distância x da superfície pela densidade de corrente na superfície I_0 .

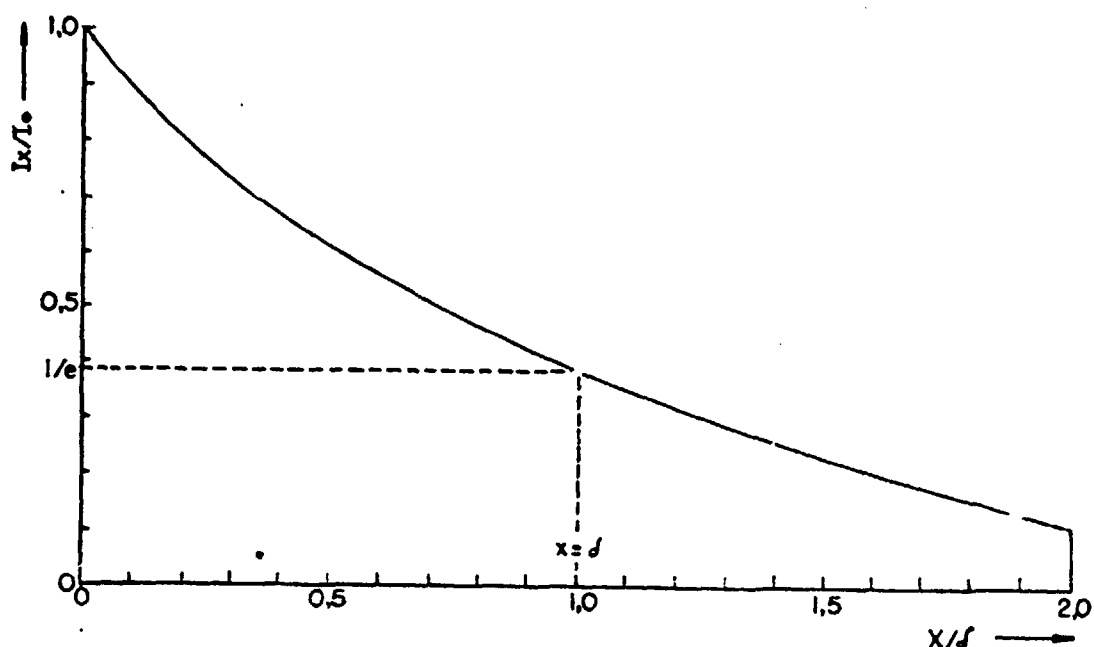


FIG. 2-8. Distribuição verdadeira de corrente no metal I_x/I_0 .

Na distância x' da superfície igual a:

$$x' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad (2 - 2)$$

a amplitude da onda incidente decai para 0,38 de seu valor inicial (decai $e = 2,718$ vezes). A magnitude da camada x' , a qual é chamada profundidade de penetração e é denotada pela letra δ , é determinada da fórmula 2 - 2 e é igual a:

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad \text{cm} \quad (2 - 3)$$

onde a frequência é dada em Hz e ρ em microhms-cm.

Um exame simplificado do processo de distribuição de cor-

rente sugerido por STEINMETZ (18) é ilustrado graficamente na figura 2-9.

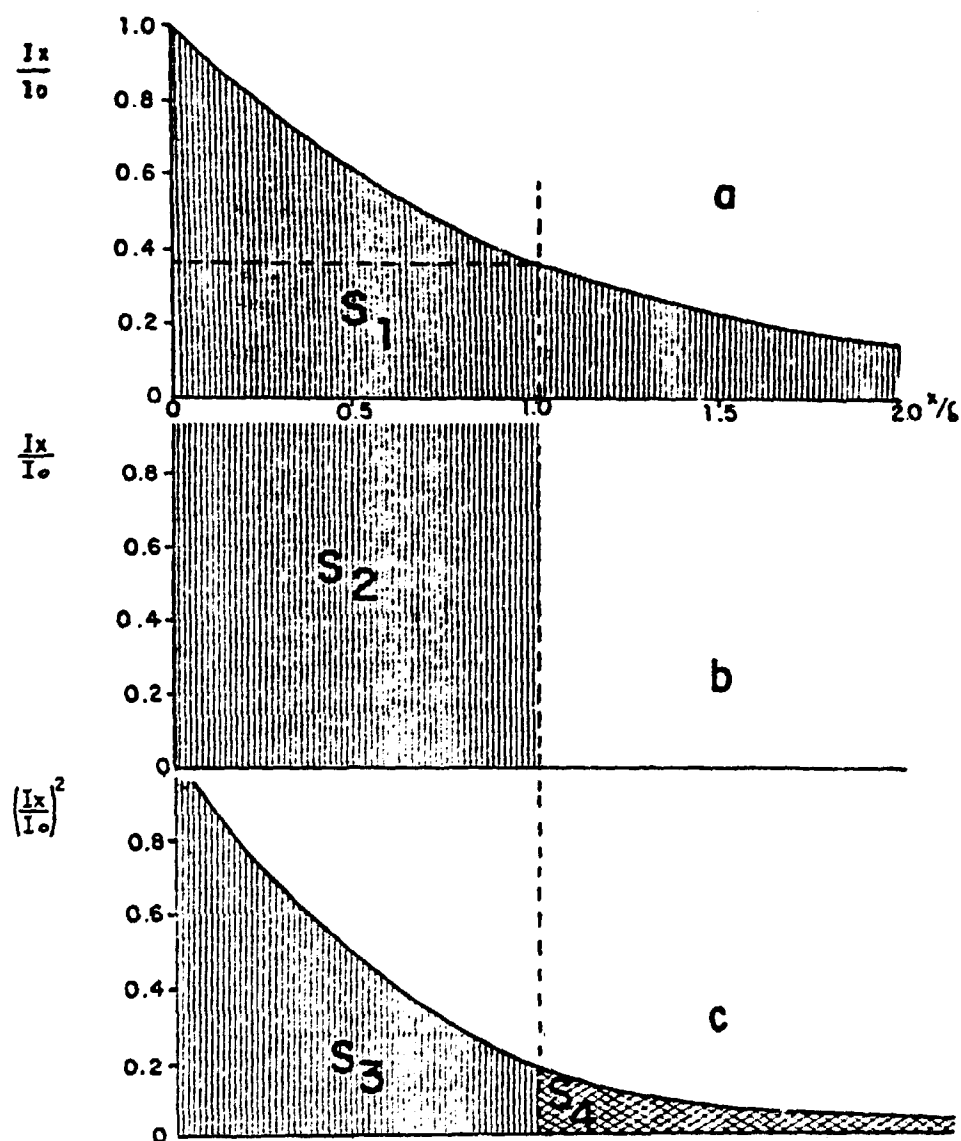


FIG. 2-9. Variação na razão de correntes I_x/I_0 da superfície em direção ao centro da peça.

A área S_1 é igual à área S_2 nas figuras 2-9, a e b. A quantidade de calor gerada por uma corrente passando em um metal é proporcional ao quadrado desta corrente, e a figura 2-9c mostra a razão I_x^2/I_0^2 . A área S_3 desta figura é proporcional ao calor liberado na camada δ , e a área S_4 ca

racteriza o calor gerado pela corrente nas camadas mais profundas. Uma planimetria destas áreas mostra que na camada δ , igual à profundidade de penetração, cerca de 90 por cento do calor é nela liberado, e só 10 por cento de calor é liberado nas outras camadas. Portanto, para todos os fins todo o calor é liberado dentro da profundidade de penetração estabelecida.

II-2.2. Equações Básicas de Transformação

A potência desenvolvida por indução em uma barra cilíndrica depende do quadrado da corrente que flui na bobina de trabalho. Portanto é possível substituir a bobina e peça de trabalho por uma resistência equivalente, na qual circule a mesma corrente da bobina (31). A figura 2-10 mostra como isto é feito:

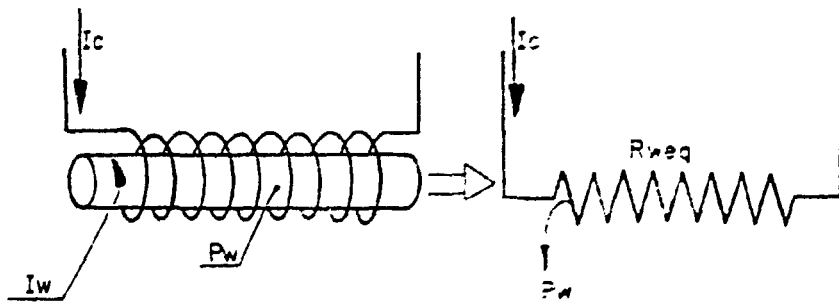


FIG. 2-10. Transformação da bobina e peça de trabalho em uma resistência equivalente.

onde:

I_C = corrente na bobina em ampères;

I_W = corrente na peça de trabalho em ampères;

P_W = potência dissipada na peça de trabalho em Kw,

R_{weq} = resistência equivalente que quando percorrida por uma corrente I_c dissipa uma potência P_w , em ohms.

A resistência equivalente R_{weq} é considerada em série com a resistência da bobina R_c para cálculos do rendimento elétrico. A potência que é convertida em calor na peça é $I_c^2 R_{weq}$, enquanto que a potência total de entrada para a bobina de trabalho é $I_c^2 R_c + I_c^2 R_{weq}$. Portanto o rendimento elétrico é:

$$\eta_e = \frac{I_c^2 R_{weq}}{I_c^2 (R_c + R_{weq})} = \frac{P_{\text{útil}}}{P_{\text{total}}} = \frac{R_{weq}}{R_c + R_{weq}} \quad (2 - 4)$$

A equação 2-4 mostra que sempre alguma potência será desenvolvida na bobina, daí a necessidade de refrigerá-la com água. Esta equação não leva em conta perdas como irradiação, convecção, etc, que serão consideradas posteriormente.

Resistência da peça de trabalho

A barra cilíndrica é colocada como um tubo imaginário que age eletricamente da mesma maneira que a barra. A potência desenvolvida no tubo imaginário é exatamente a mesma, para um dado valor de corrente na bobina, que a potência real na barra. A espessura da parede do tubo imaginário deve ser cuidadosamente escolhida, a fim de que isto seja verdade. Chamar-se-á este tubo imaginário de tubo equivalente e sua espessura de parede de profundidade de penetração. A figura 2-11 mostra o tubo equivalente:

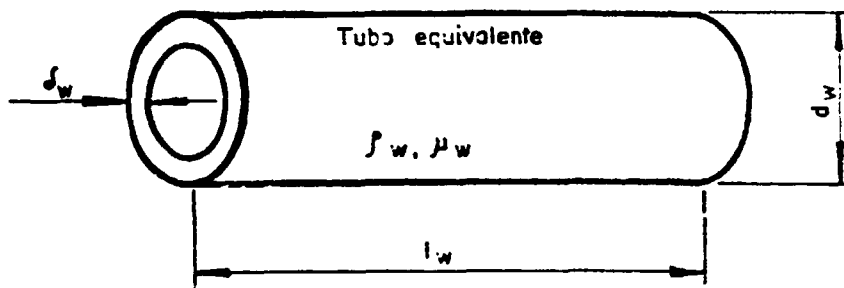


FIG. 2-11 - Tubo equivalente.

onde:

d_w = diâmetro externo da peça de trabalho em cm;

l_w = comprimento da peça em cm;

ρ_w = resistividade da peça de trabalho em microhms-cm;

μ_w = permeabilidade da peça de trabalho.

e δ_w é a profundidade de penetração da peça de trabalho da da por:

$$\delta_w = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho_w}{f \mu_w}} \quad \text{cm} \quad (2 - 5)$$

Usando-se um tubo ao invés de uma barra cilíndrica, este deve ter uma espessura não inferior à profundidade de penetração δ_w .

Portanto a resistência da peça de trabalho será a resistência do tubo equivalente, e para determiná-la secciona-se o tubo equivalente ao longo de seu comprimento l_w transformando-o em uma barra retangular como na figura 2-12:

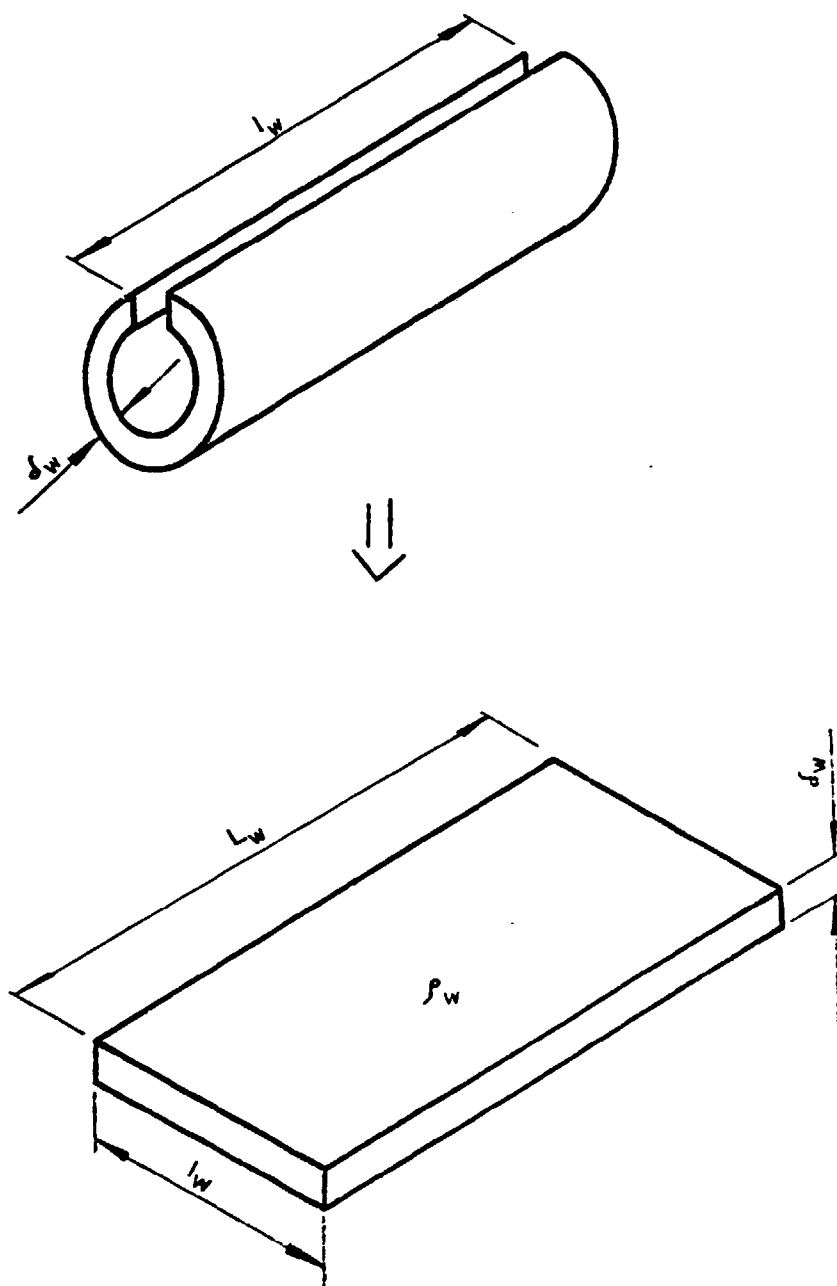


FIG. 2-12. Tubo equivalente transformado em uma barra retangular.

Portanto a resistência do tubo será:

$$R_w = \rho_w \frac{L_w}{A_w} \quad (2 - 6)$$

onde:

l_w = largura da barra retangular em cm. (antes comprimento do tubo);

L_w = comprimento da barra retangular em cm;

A_w = área da barra retangular em cm^2 .

e:

$$L_w = \pi d_w \quad A_w = l_w \delta_w \quad (2 - 7 \text{ e } 8)$$

Como a densidade de corrente próxima à superfície do tubo equivalente é maior, deve-se encontrar o comprimento do caminho da corrente (L'_w) no tubo equivalente como na figura 2-13:

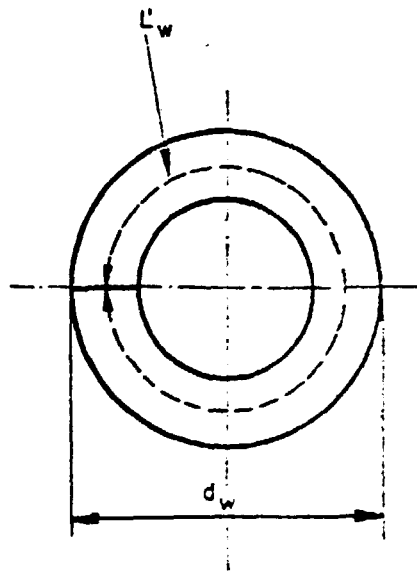


FIG. 2-13. Comprimento do caminho equivalente da corrente L'_w .

O comprimento do caminho elétrico no tubo equivalente é a circunferência externa multiplicada por K_{rw} , conhecido como fator de resistência da peça, que é encontrado na figura 2-14. Portanto L'_w é:

$$L'_w = L_w K_{rw} = \pi d_w K_{rw} \quad (2 - 9)$$

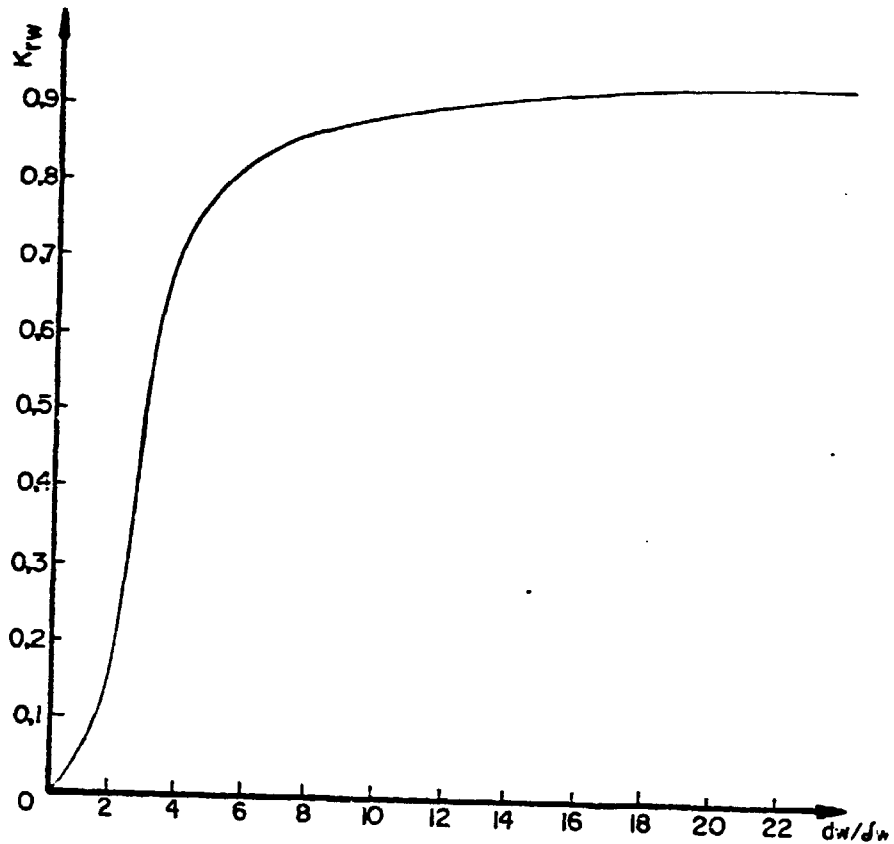


FIG. 2-14. Fator de Resistência da peça.

A razão (d_w/δ_w) é chamada de tamanho elétrico da peça e é o diâmetro externo em número de profundidade de penetração. Outro efeito a ser considerado é o das bordas. O campo magnético nas bordas da peça de trabalho é menos intenso que no meio como mostra a figura 2-15:

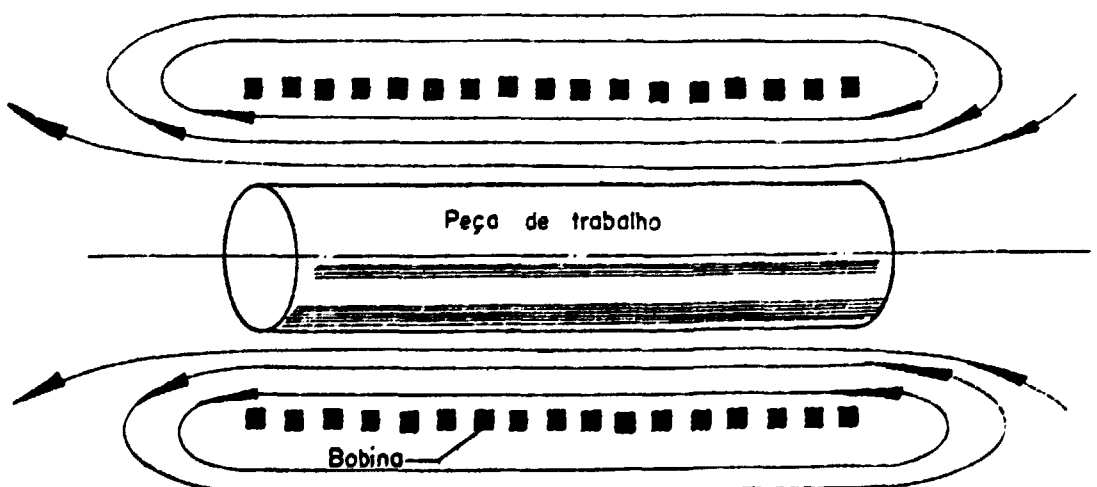


FIG. 2-15. Efeito de borda do campo magnético.

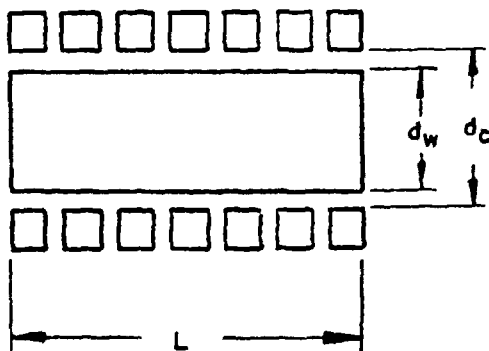
As linhas que no meio da peça são paralelas, nas bordas são curvas. Este efeito de borda do campo magnético faz com que menos tensão seja induzida nas bordas da peça de trabalho, com a conseqüente redução na potência. Isto é o mesmo efeito que reduzir a resistênciã da peça de trabalho. Para corrigir este efeito introduz-se um fator K_{SW} , que é chamado fator de tamanho da bobina. Esta redução na resistênciã da peça pode ser traduzida em um aumento na área da barra retangular A_W pelo fator K_{SW} :

$$A'_W = \frac{A_W}{K_{SW}} = \frac{l_w \delta_w}{K_{SW}} \quad (2 - 10)$$

Assim a resistênciã efetiva do tubo equivalente, levando-se em consideraçãõ o fator de resistênciã e o fator de tamanho da peça, serã:

$$R'_W = \rho_w \frac{L'_W}{A'_W} \quad (2 - 11)$$

O fator de correçãõ do tamanho da bobina é dado pela figura 2-16:



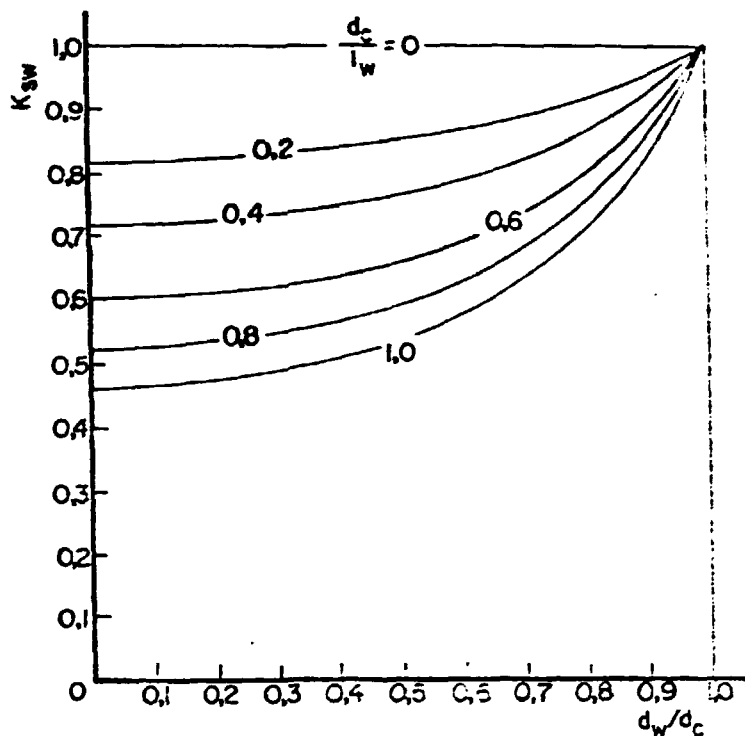


FIG. 2-16. Fator K_{SW} .

Estas curvas são baseadas em considerações teóricas e práticas, onde d_c é o diâmetro interno da bobina em cm.

Substituindo 2 - 7 e 8 em 2 - 9 temos:

$$R'_W = \rho_W \frac{\pi d_W K_{rW} K_{SW}}{l_W \epsilon_W} \quad (2 - 12)$$

A peça de trabalho atua como o secundário de um transformador com uma só espira em curto circuito (29). Esquematisando temos:

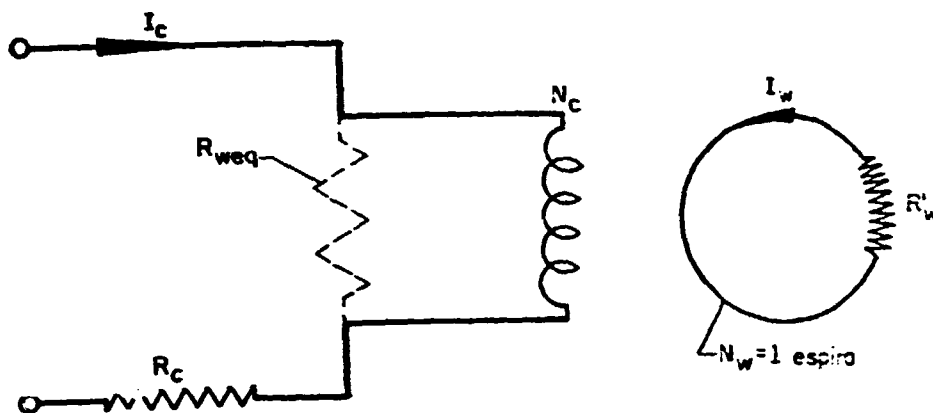


FIG. 2-17. Circuito elétrico equivalente da peça de trabalho.

onde:

N_c = número de espiras da bobina (ou primário do transformador);

N_w = número de espiras do secundário (peça de trabalho, uma espira em curto circuito).

Pela equação do transformador temos:

$$\frac{R_{weq}}{R'_w} = \left(\frac{N_c}{N_w} \right)^2 \quad (2 - 13)$$

como $N_w = 1$:

$$R_{weq} = R'_w N_c^2 \quad (2 - 14)$$

Portanto a resistência equivalente refletida nos terminais da bobina (já multiplicado por 10^{-6} para ser dado em ohms) será:

$$R_{weq} = \frac{\rho_w \pi d_w N_c^2 K_{rw} K_{sw} 10^{-6}}{l_w \delta_w} \quad (2 - 15)$$

A potência dissipada na peça de trabalho é dada pela lei de Ohm:

$$P_W = I_C^2 R_{weq} \cdot 10^{-3} \text{ Kw} \quad (2 - 16)$$

portanto:

$$P_W = \frac{\rho_W \pi d_W N_C^2 I_C^2 K_{rW} K_{sW} 10^{-9}}{l_W \delta_W} \text{ Kw} \quad (2 - 17)$$

onde:

$$I_C N_C = I_W \quad (2 - 18)$$

A equação II-18 é a relação ampères-espiras entre a bobina e a peça de trabalho.

Análogo a este raciocínio encontra-se a resistência da bobina:

$$R_C = \frac{\rho_C \pi (d_C + \delta_C) N_C^2 10^{-6}}{\delta_C l_C S_{fc}} \Omega \quad (2 - 19)$$

onde:

ρ_C = resistividade do cobre da bobina de microm-cm;

δ_C = profundidade de penetração na bobina em cm;

l_C = comprimento da bobina em cm;

S_{fc} = fator de espaçamento das espiras (entre 0,8 e 0,95).

A potência dissipada na bobina é:

$$P_C = I_C^2 R_C \cdot 10^{-3} \text{ Kw} \quad (2 - 20)$$

II-2.3. Distribuição de Calor

O gerador de rádio frequência deve fornecer uma potência extra para compensar as perdas por radiação, convecção e condução do processo de aquecimento (28). Refletores podem ser utilizados para minimizar as perdas por radiação, que normalmente são grandes em temperaturas altas, pois estas variam com a quarta potência da temperatura. Estes refletores devem ficar entre a bobina e a peça de trabalho e devem ser material isolante refratário. Em caso de se utilizar um material condutor como refletor este deve ter cortes passantes de modo a dificultar a passagem da corrente de rádio frequência. Este material deve ser um bom condutor de eletricidade para que as perdas nele sejam pequenas e a espessura do refletor muito menor do que a profundidade de penetração.

II-2.4. Escolha de Frequência

O rendimento da bobina de trabalho pode ser expresso por (9):

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{d_c^2}{d_w^2} \left(1 + 6,25 \frac{\delta_w}{d_w^2}\right) \sqrt{\frac{\rho_w}{\mu \rho_c}}} \quad (2 - 21)$$

Analisando esta fórmula tem-se:

1. O rendimento do gerador será maior se a razão dos diâmetros d_c^2/d_w^2 for feita tão pequena quanto as condições do

processo permitam,

2. Para manter δ_w/d_w^2 pequeno, a frequência de processo deve ser escolhida tão alta que a profundidade de penetração não exceda um oitavo do diâmetro da peça de trabalho (d_w). Uma frequência mínima, necessária para uma operação eficiente, pode portanto ser estabelecida e é dada por:

$$f_{\min} = 16 \times 10^2 \frac{\rho_w}{\mu d_w^2} \text{ Hz} \quad (2 - 22)$$

onde:

ρ_w = resistividade da peça de trabalho em microhms-cm;

d_w = diâmetro externo da peça de trabalho em cm.

3. O fator $\sqrt{\rho_w/\mu \rho_c}$ sugere que maior rendimento será obtido se a resistividade do material do qual é feita a bobina for o mais baixo possível.

Freqüências acima de f_{\min} não dão notável aumento no rendimento. Frequências maiores podem ser usadas, quando elas oferecem possibilidade de simplificar a construção do gerador.

Mudanças na permeabilidade do material (μ) devem ser levadas em consideração, principalmente se o material passa pelo ponto Curie durante o processo.

II-3. Bobinas para Aquecimento Indutivo

II-3.1. Concepção Geral do Indutor

As bobinas para aquecimento indutivo, as quais também são chamadas de indutores, têm muitas formas e tamanhos. Podem ter apenas uma espira ou muitas, de acordo com a necessidade de aplicação, mas apesar de sua forma, tamanho e número de espiras, todas operam sob os mesmos princípios básicos.

Os indutores geralmente são feitos de tubo de cobre recozido, de alta condutibilidade, através do qual passa água de refrigeração, e, normalmente, é isolado com fibra de vidro ou polietileno. Algumas vezes indutores de barras de cobre também são empregados.

Efeito da proximidade

Quando um material a ser aquecido é colodado em um indutor, de tal maneira que certas partes fiquem mais próximas deste, há uma maior concentração de correntes nesta região e, conseqüentemente, um aquecimento maior destas partes. Este efeito é chamado de efeito de proximidade (18), e é ilustrado na figura 2-18:

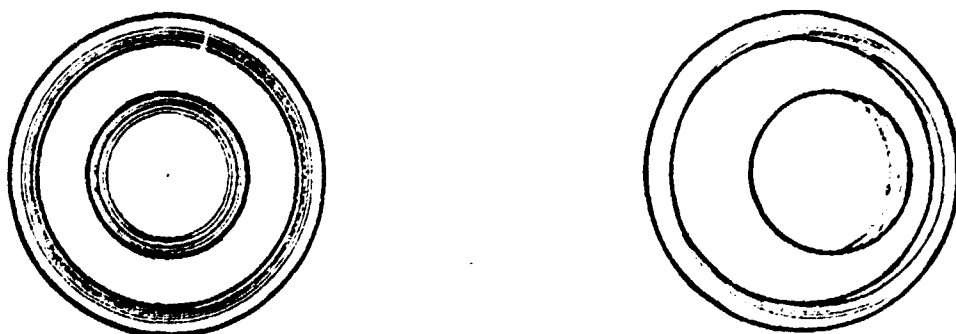


FIG. 2-18. Influência do efeito de proximidade na distribuição das correntes parasitas sobre a secção transversal de condutores.

O Entreferro (Air Gap)

O entreferro é o espaço entre a bobina e o material a ser aquecido (peça de trabalho). Este espaço normalmente não excede 2 a 5 mm (18). O aumento deste espaço (entreferro) causa uma aguda queda na eficiência de aquecimento, ou em outras palavras, o acoplamento é baixo. Por outro lado um estreitamento do entreferro complica consideravelmente a colocação da peça de trabalho na bobina, sem que haja contato físico entre elas, ocasionando perda de calor da peça para a bobina e também podendo ocasionar curto circuito entre as espiras. Diminuindo o espaço do entreferro, ainda há a possibilidade de ocorrer a formação de um arco elétrico entre o indutor e a peça de trabalho. O arco elétrico é observado quase sempre em frequências da ordem de centenas de milhares de ciclos por segundo, quando a tensão no indutor alcança muitas centenas de volts. Em temperaturas de cerca de 1000 °C, as condições para a formação de arco elétrico, entre o indutor e a peça de trabalho, são altamente favorecidas como resultado da emissão termiônica da superfície aquecida da peça de trabalho. Neste caso se diz que o acoplamento é muito cerrado.

Forma do Indutor

As bobinas para aquecimento indutivo (de todos os tipos) devem ser construídas de tal maneira, que seja formado um laço, sem o qual o campo eletromagnético não pode ser criado eficazmente. As espiras de uma bobina tipo multi-espiras devem ser enroladas em um mesmo sentido, podendo em

contrário anular o campo eletromagnético. A figura 2-19 ilustra vários tipos de indutores, sendo que cabe aqui, observar que o tipo que tem menor rendimento é a bobina que é colocada internamente à peça de trabalho.

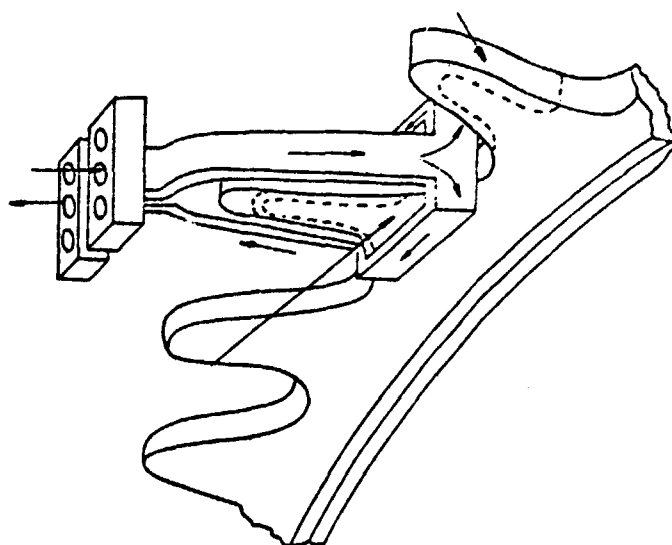
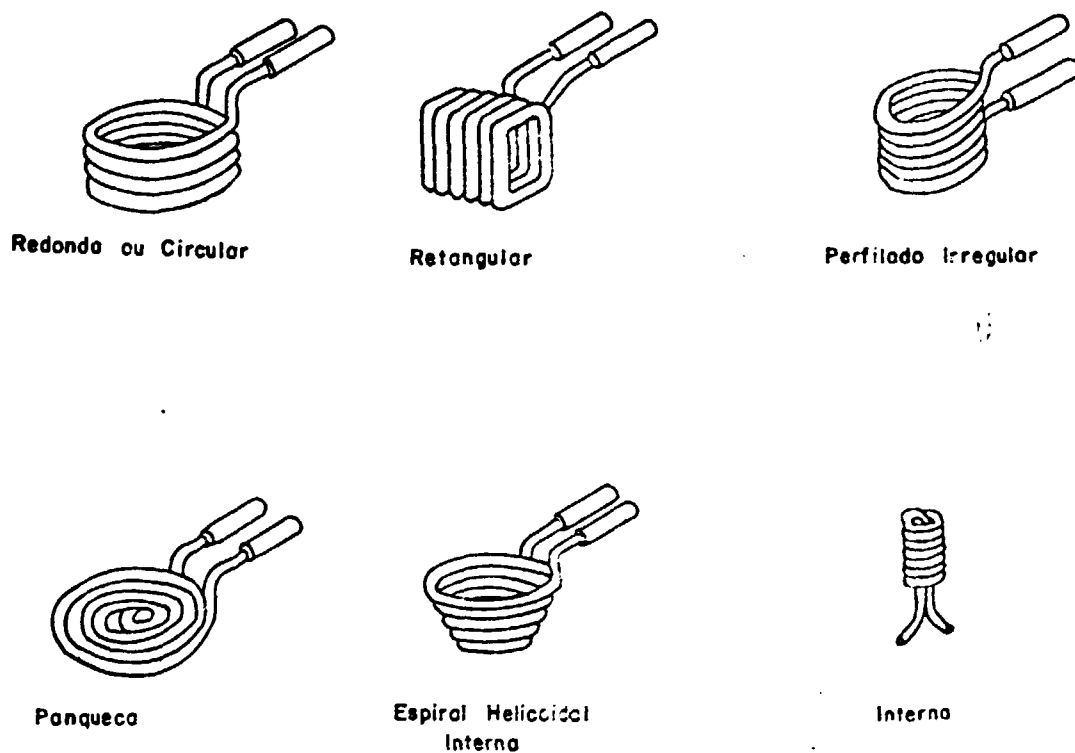


FIG. 2-19. Tipos de indutores.

O laço do indutor pode ser formado de várias e diferentes espiras para localizar melhor o aquecimento da peça. Os tipos de bobinas da figura 2-19 são uma pequena parte dos tipos existentes na prática.

Efeito do Acoplamento Indutivo

A concentração de correntes parasitas induzidas sobre a peça de trabalho é um fenômeno muitas vezes inconveniente, pois causa um aquecimento desuniforme desta. Existem muitas maneiras para se corrigir este aquecimento localizado em certas áreas, dos quais alguns serão mencionados.

a) Efeito de acoplamento: quando o acoplamento entre a bobina e a peça de trabalho produz um perfil de temperatura como na figura 2-20.A, pode-se corrigir a distribuição não uniforme da temperatura afastando-se as espiras centrais da bobina em relação à peça de trabalho, como na figura 2-20.B, atingindo desta maneira um aquecimento homogêneo desejado.

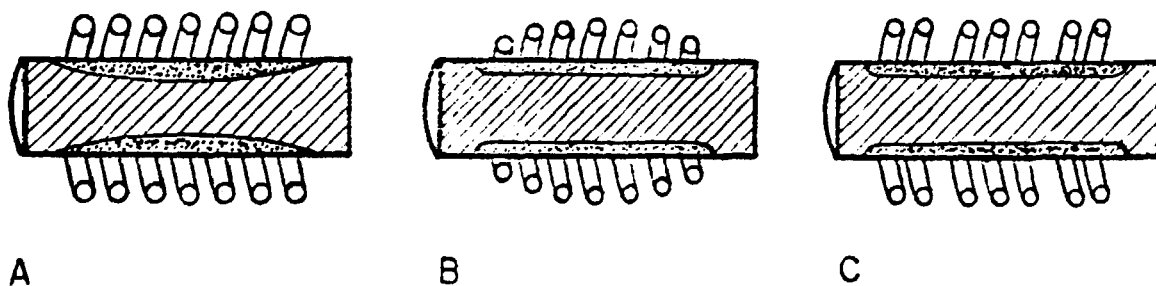


FIG. 2-20. Correção da distribuição de temperatura.

b) Efeito de acoplamento entre espiras: outra maneira de se corrigir a distribuição não uniforme de temperaturas na pe

ça é utilizando este efeito, ou seja mantendo as espiras centrais mais distanciadas umas das outras, enquanto que as laterais ficam menos espaçadas como na figura 2-20.C.

c) Efeito da espessura do indutor: outro fenômeno que ocorre em aquecimento indutivo é apresentado na figura 2-21. A extensão total de uma área aquecida superficialmente aumenta esta extensão quando a espessura da bobina é aumentada.

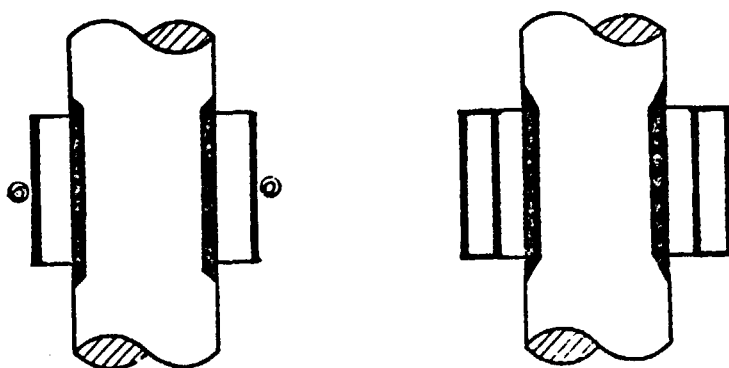


FIG. 2-21. Efeito da Espessura da bobina.

d) Efeito da geometria: no caso em que a bobina consiste em apenas uma espira pode-se homogeneizar a temperatura com um indutor que tenha a parte inferior côncava, como na figura 2-22:

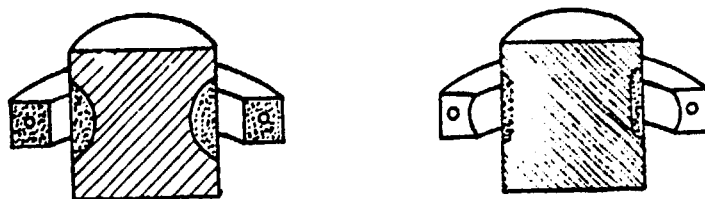


FIG. 2-22. Efeito da geometria da bobina sobre a distribuição de temperatura.

II-3.2. Tecnologia para Confeção de Indutores

Um importante fator na confecção de indutores é o tubo de cobre, que é encontrado essencialmente em quatro formatos básicos como ilustra a figura 2-23: (a) redondo; (b) chato; (c) quadrado e (d) chato alongado, sendo que os perfis (c) e (d) proporcionam um aquecimento mais uniforme da peça de trabalho, além de serem mais eficientes.



FIG. 2-23. Formato dos tubos de cobre.

A figura 2-24 mostra a distribuição do calor (18) numa peça de trabalho situada na zona de influência de um indutor feito de tubo redondo (a) e tubo quadrado (b):

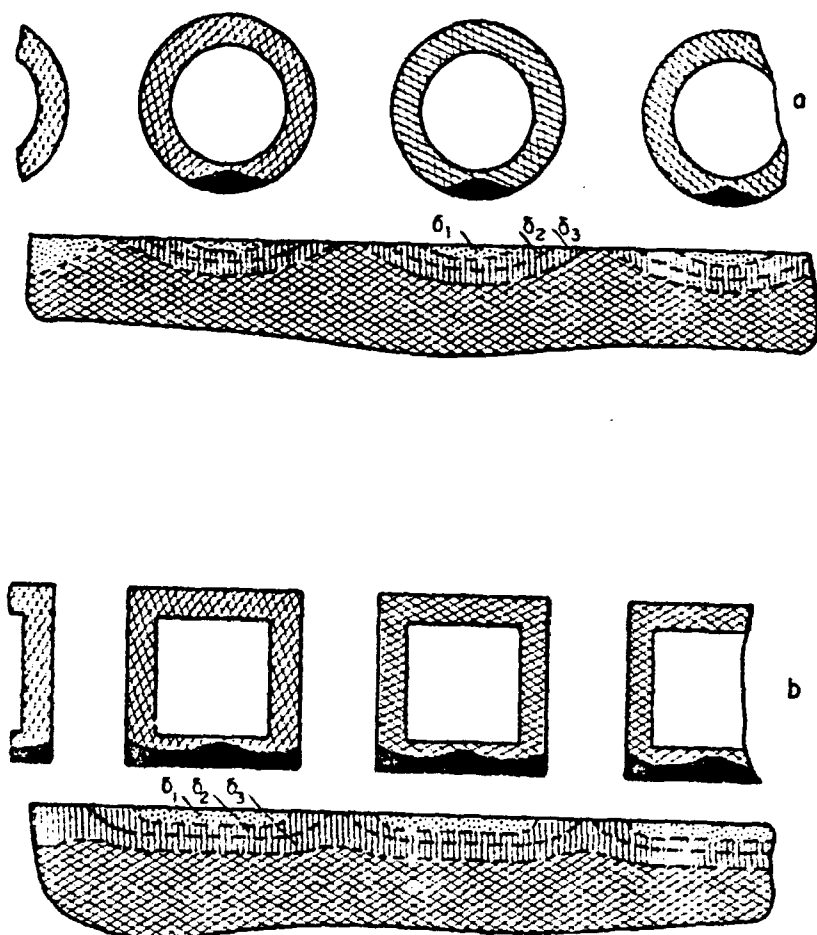


FIG. 2-24. Influência exercida pela forma do tubo do indutor nas camadas δ_1 , δ_2 , δ_3 em diferentes instantes de tempo, na superfície de um objeto situado na zona de influência de um indutor com tubo de formato circular (a), e outro com seção quadrada (b).

No primeiro caso o aquecimento da superfície perto do indutor é menos uniforme do que no segundo caso. Esta não-uniformidade

midade é explicada pela concentração de linhas de corrente na secção do tubo próximo à peça de trabalho (efeito de proximidade). O agrupamento destas linhas de corrente aumenta a densidade específica de corrente no indutor, e aumenta as perdas por resistência na proporção do quadrado da corrente. Utilizando-se secção quadrada estas perdas são reduzidas em dez por cento, além de aquecerem mais precisamente as peças de trabalho.

Na prática se usa uma máquina trefiladora para transformar os tubos redondos comerciais em tubos com outros formatos, em especial o tipo quadrado. Deve-se dispensar um cuidado especial na confecção das bobinas às curvas e dobras que possam prejudicar a passagem livre da água que refrigera a bobina. Junções podem ser soldadas desde que não afetem o bom contato elétrico da bobina.

II-3.3. Cálculo do Indutor pelo Método do Circuito Equivalente

A base deste método de cálculo do indutor é a transformação da bobina de aquecimento e da peça de trabalho em suas resistências e indutâncias equivalentes. Este é o mesmo procedimento utilizado para redução do transformador em seu circuito equivalente, onde os vários caminhos do fluxo são representados em termos de indutâncias e perdas, incluindo a carga, representada como resistência. Uma discussão mais detalhada sobre estes cálculos pode ser encontrada na referência (27).

II-3.4. Refrigeração dos Indutores

Todos os indutores necessitam de refrigeração (exceto quando a potência é muito pequena) pois embora a bobina seja feita de cobre recozido de alta condutibilidade, sempre ela apresentará uma certa impedância à passagem da corrente de alta frequência e ocasionará perdas que resultarão em aquecimento da mesma (31). Quando a bobina se aquece, sua condutibilidade diminui causando mais perdas. Daí a necessidade de refrigeração. Além do acima descrito ainda há o fato que a bobina está muito próxima da peça de trabalho, a qual está a uma temperatura elevada. Embora não esteja em contato, ela recebe o calor irradiado pela peça de trabalho, aumentando ainda mais a necessidade de refrigeração. As perdas na bobina são dadas por $R_c I_c^2$ e devem ser minimizadas. A água deve ter um sistema de refrigeração adequado e um pressostato que desligue o equipamento no caso de falta da mesma.

II-4. Sistemas de Rádio Frequência

II-4.1. Princípios do Gerador de Rádio Frequência

O principal propósito da conversão da frequência da rede (60 Hz) para rádio frequências de 200 KHz ou superiores é obter correntes com profundidade de penetração menor. Outro propósito é obter maior potência na carga, pois a potência de entrada é diretamente proporcional à frequência, como mostra a equação (2-23) abaixo:

$$P_W = 2,5 f H_0^2 l_W \mu A_W Q 10^8 \quad (2 - 23)$$

onde H_0 é a intensidade do campo magnético ao redor da peça em oersteds, e A_W é a área da secção transversal da peça em cm^2 . Esta propriedade é muito usada quando o acoplamento entre a bobina e a peça de trabalho é muito pobre e quando a peça está envolvida por uma atmosfera protetora e seu recipiente (27).

Oscilador Auto-Excitado

O diagrama de blocos da Fig. 2-25 mostra o princípio básico do oscilador auto-excitado:

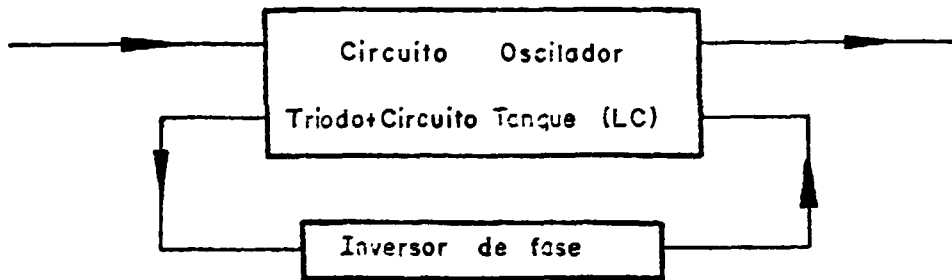


FIG. 2-25. Diagrama de blocos do oscilador auto-excitado.

Uma pequena porcentagem (10 a 20%) da tensão (de saída) do circuito tanque (capacitor + indutor) é utilizada para manter as oscilações, como o triodo sempre inverte a fase, é necessário que esta tensão (de realimentação) passe por um inversor de fase de 180° , para que a realimentação seja positiva, finalmente este sinal é aplicado à grade do triodo oscilador. Este princípio do oscilador auto-excitado forma a base de quase todos os geradores de aquecimento indutivo por rádio frequência.

II-4.2. Válvulas para Aquecimento Indutivo

A função da válvula é manter as oscilações do circuito tanque. Para aquecimento indutivo o triodo termoiônico é o mais utilizado, pois trabalha com tensões mais elevadas, necessárias para desenvolver altas potências. O filamento (cátodo) dos triodos mais modernos são feitos de tungstênio toriado e atinge temperaturas entre 1600 e 1700 °C. Os mais antigos eram fabricados a partir de tungstênio puro e necessitavam de temperaturas mais elevadas (da ordem de 2100 °C) para produzirem uma emissão total. As placas dos mais recentes são feitas de molibdênio e tântalo. Algumas vezes é utilizado um revestimento de zircônio nas placas de molibdênio a fim de melhorar as propriedades de radiação e minimizar as emissões primárias e secundárias. A grade é, em geral, feita de cobre, com formato espiral ou em varetas, que pode ser recoberto com zircônio (9).

Os triodos normalmente operam em classe C com um rendimento de 70 a 80%, o que significa que 20 a 30% da potência de entrada é dissipada na placa e na grade. Quatro métodos são empregados para refrigerar válvulas industriais para aquecimento indutivo:

1. Radiação (até 3 Kw)
2. Ar forçado
3. Água
4. Água-vapor

II-4.3. Cálculo do Triodo Operando em Classe C

O cálculo das condições de operação de um triodo

É todo baseado nas curvas características da válvula em questão. SIMPSON (27) utiliza um método simples e aproximado que envolve algumas equações matemáticas e um processo gráfico. No seu método usa-se um ângulo de condução da corrente de placa de 140° e de corrente de grade igual a 120° . Estas condições cobrem a maioria dos circuitos osciladores industriais de rádio frequência, e os resultados dos cálculos podem ser usados com uma precisão de 5%.

II-4.4. Circuitos de Saída para Casamento de Impedância

Muitas aplicações de aquecimento indutivo utilizam bobinas de baixa impedância onde a tensão na bobina é muito baixa mas a corrente é alta. Bobinas com baixa impedância têm poucas espiras e valores em torno de 5 ohms. Estas devem casar com a impedância dinâmica de placa da válvula, a qual pode ser tão alta como 5000 ohms, daí a necessidade do uso de um transformador de rádio frequência casador de impedâncias. SIMPSON (27) desenvolve o cálculo de um transformador casador de impedâncias utilizando um método gráfico. Bobinas de trabalho com uma espira têm impedância muito baixa (menor do que 0,5 ohms) e são geralmente casadas com um transformador de secundário com uma só espira.

II-5. Controle de Potência em Fornos de Indução

II-5.1. Introdução

Os Sistemas de Controle

Um sistema é uma disposição de componentes físicos, conectados ou relacionados de tal maneira, a formar e/ou atuar como um conjunto. A palavra controle geralmente significa: regular, dirigir ou comandar. Portanto, um sistema de controle é uma disposição de componentes físicos, conectados ou relacionados de maneira a comandar, dirigir ou regular a si mesmos ou a outros sistemas.

A entrada é o estímulo ou excitação aplicados a um sistema de controle por meio de uma fonte de energia externa, geralmente de modo a produzir uma resposta deste. A saída é a resposta presente, obtida de um sistema de controle. Ela pode ser ou não ser igual à resposta específica inferida da entrada.

A finalidade do sistema de controle é geralmente identificar ou definir a saída ou entrada, e se a entrada e saída são dadas, é possível identificar ou definir a natureza dos componentes do sistema. Os sistemas de controle podem ter mais do que uma entrada ou saída.

II-5.2. Classificação dos Sistemas de Controle

Os sistemas de controle são classificados em duas categorias gerais: sistemas de malha aberta e sistemas de malha fechada. A distinção é determinada pela ação do controle, que é a propriedade responsável pela ativação do sistema, para produzir a saída. O sistema de controle de malha aberta é aquele, no qual a ação de controle é independente da saí-

da e o de malha fechada é aquele no qual a ação de controle depende, de algum modo, da saída (21).

As características essenciais dos sistemas de controle de malha aberta são:

1. Sua aptidão para um desempenho preciso é determinada pela sua calibração (calibrar significa estabelecer ou restabelecer a relação entrada-saída para obter uma desejada precisão do sistema);
2. Não são geralmente perturbados com problemas de instabilidade

Os sistemas de controle de malha fechada são mais comumente chamados sistemas de controle com realimentação (retroação ou retroalimentação). A fim de classificar um sistema de controle como de malha aberta ou de malha fechada, os componentes do sistema devem ser claramente destacados dos componentes que com eles interagem, mas não são partes do sistema. Como principal destaque temos o operador humano que pode ou não ser um componente do sistema.

Retroação

Retroação é uma característica fundamental do sistema de controle de malha fechada e que o distingue inequivocamente do sistema de malha aberta. É a propriedade do sistema de malha fechada que permite que uma saída (ou alguma outra variável controlada do sistema) seja comparada com a entrada para o sistema (ou uma entrada para um outro componente situado internamente ou subsistema), de modo que a ação apropriada de controle pode ser formada como alguma

função da saída e entrada. Geralmente a retroação só é produzida num sistema, quando existe uma seqüência fechada de relações de causa e efeito entre variáveis no sistema.

As características que a presença da retroação confere a um sistema são:

1. Precisão aumentada.
2. Sensibilidade reduzida da razão saída para entrada às variações nas características do sistema.
3. Efeito reduzido das não linearidades e distorção.
4. Largura de faixa aumentada. A largura de faixa de um sistema é a faixa de freqüência (da entrada) na qual o sistema responderá satisfatoriamente.
5. Tendência para oscilação ou instabilidade.

Diagrama de Blocos de Sistemas de Controle com Retroação

Os blocos representando vários componentes de um sistema de controle são conectados de maneira que caracterizam a sua relação funcional dentro do sistema. A configuração básica de um sistema de controle simples, de malha fechada (retroação), é representada no diagrama de blocos da figura 2-26. É enfatizado que as flechas da malha fechada, conectando um bloco a outro representam a direção do fluxo de energia de controle ou informação, e não a fonte de energia principal do sistema.

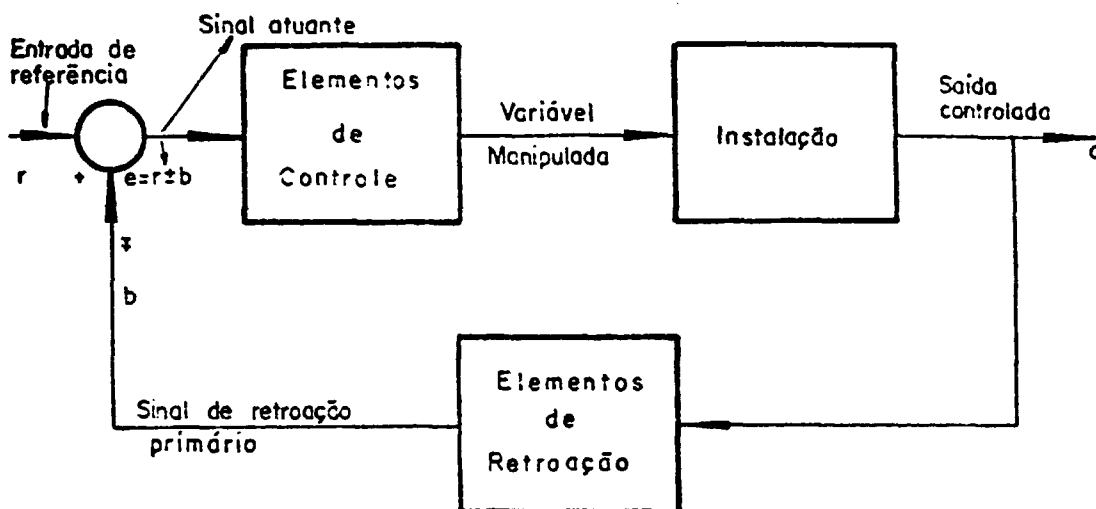


FIG. 2-26. Diagrama de blocos de um sistema de controle com retroação generalizado.

Os parâmetros envolvidos podem ser escritos como:

1. A instalação, também chamada sistema controlado, é o corpo, processo ou máquina, na qual uma quantidade particular ou condição deve ser controlada.
2. Os elementos de controle, também chamados de controlador, são os componentes necessários para gerar o sinal de controle apropriado, aplicado à instalação.
3. Os elementos de retroação são as componentes necessárias para estabelecer relação funcional entre o sinal de retroação primária b e a saída controlada c .
4. A entrada de referência r é o sinal externo aplicado a um sistema de controle com retroação, a fim de comandar uma ação especificada da instalação.
5. A saída controlada c é a quantidade ou condição da instalação que é controlada.
6. O sinal de retroação primário b é um sinal que equivale a uma função da saída controlada c , que é algebrica-

- mente somada à entrada de referência r para se obter o sinal atuante e .
7. O sinal atuante e , também chamado erro ou ação de controle, é a soma algébrica, consistindo da entrada de referência r mais ou menos a retroação primária b .
 8. A variável manipulada (sinal de controle) é aquela quantidade ou condição que os elementos de controle aplicam à instalação.

II-5.3. Dispositivos de Controle de Potência

Dentre os vários elementos de controle, existe um de controle de potência que deve ser salientado devido sua importante função de trabalhar com potências elevadas. Para realizar a função deste elemento, vários dispositivos (componentes físicos) de controle de potência podem ser utilizados. A função destes dispositivos é variar (subentende um sistema de controle de malha aberta, caso o operador não seja componente do sistema, pois em contrário, é um sistema de malha fechada) ou controlar (subentende um sistema de controle de malha fechada) a potência a ser transferida para a carga.

Dispositivos Eletromecânicos

1. Transformador variável: o ajuste (através de uma posição mecânica) da voltagem da fonte de alta tensão, por um transformador variável, é uma maneira muito comum e simples de variar ou controlar a potência de geradores para

aquecimento indutivo. Devido às potências envolvidas serem elevadas, este transformador deve ser robusto, normalmente imerso em óleo, sendo seu cursor (contato móvel) movimentado por um motor, características que o tornam oneroso. O aumento da tensão é feito em degraus, que depende do número de espiras do transformador (total), da tensão de alimentação e do número de espiras por contato (9).

2. Acoplamento magnético: mudando o acoplamento magnético entre o circuito tanque (sistema ressonante, capacitor e indutor) e a carga (ou circuito de saída), com movimento físico de um ou outro, é possível variar ou controlar a potência em fornos de indução. Neste caso não haverá saltos ou degraus. Inconveniente: a necessidade de se trabalhar em pontos de alto potencial de rádio frequência (9).

3. Resistor variável na grade: o ajuste (através de uma posição mecânica) da resistência de polarização de grade do triodo oscilador é uma maneira muito limitada de controlar a potência em geradores de RF, pois desta maneira só se pode atuar em 30 ou 40% da potência total, dependendo do acoplamento. Este dispositivo pode ser utilizado em conjunto com o transformador variável de modo a suprir sua deficiência nos pontos de salto.

Dispositivos Eletrônicos

1. Tiristores:

O controle de potência (de malha aberta ou fechada) com tiristores é um sistema recente (em comparação aos demais) e moderno, confiável e prático. Tiristor é a designação genérica dada aos dispositivos de estado sólido que

possuem características semelhantes às da válvula tiratron, usada em circuitos de controle de potência. Atualmente eles substituem, por completo, a válvula tiratron, pois apresentam inúmeras vantagens: menor tamanho, maior robustez, capacidade de manejar potências mais elevadas, menor consumo (não necessitam de filamento), etc. Este sistema é aplicado tanto na entrada de alimentação da rede como, na alta tensão. Os tiristores mais usados no controle eletrônico de potências são o SCR, e o TRIAC (21).

2. Tiratron:

A válvula tiratron foi muito utilizada como dispositivo de controle de potência em geradores de RF, mas com o advento de dispositivos de estado sólido tornou-se obsoleta. Situava-se no secundário do transformador de alta tensão, requerendo muitos cuidados com a isolação, principalmente com seu transformador de filamento (27).

3. Reatores de Núcleo Saturado:

Este dispositivo de controle de potência também foi muito usado, tornando-se obsoleto com a invenção dos tiristores, podia se situar tanto na baixa como na alta tensão (9,27).

4. Filamento

Quando válvulas de filamento de tungstênio puro eram usadas em geradores de rádio frequência, era possível variar ou controlar a potência de saída do gerador atuando na tensão aplicada ao filamento, controlando, conseqüentemente, a emissão termoiônica da válvula. Como todas as vál-

vulas atualmente são fabricadas com filamento de tungstênio toriado, não é possível mais se adotar este método para o controle da potência (9).

5. Polarização da Grade:

Todo triodo oscilador trabalha com uma tensão negativa em sua grade. Se esta tensão de polarização for aumentada, é possível diminuir a potência de saída da válvula. Baseada neste fato, é possível controlar a potência de um forno de indução por este método (2). Como esta tensão de polarização só pode ser variada dentro de certos limites, este tipo de controle é usado em conjunto com um dos outros já mencionados.

A grande vantagem deste sistema de controle é sua rápida resposta aos sinais aplicados, condição essencial quando um controle preciso é requerido. Pode ser usado em paralelo com um dispositivo eletromecânico.

Quando este controle é utilizado com um transformador variável, o controle da potência é feito em duas etapas: na primeira varia-se o nível de potência de 10 a 95%, manualmente, através do transformador. Uma vez determinado o ponto de operação do forno (temperatura de trabalho) passa-se para a segunda etapa, ou seja, com o controle de polarização de grade (ou controle da corrente de grade) acoplado a um controlador proporcional controla-se o nível de potência em apenas 5% da potência total, ou seja, o controle da corrente de grade atuará como um controle fino e preciso de temperatura.

CAPÍTULO III - CRESCIMENTO DE LiF PELA TÉCNICA CZOCHRALSKI

III-1. Introdução

O crescimento de um monocristal de fluoreto de lítio, a partir de um material ultrapuro, realizado neste trabalho, veio da necessidade tanto de dominar as condições de funcionamento do gerador de rádio frequência quanto de testar e comprovar a eficiência do controlador de temperatura construído para o forno de indução.

A técnica de Czochralski foi escolhida por ser bem conhecida neste laboratório, tendo todos seus parâmetros já dominados em fornos resistivos.

Optou-se pelo crescimento de fluoreto de lítio por ser este o material que se pretendia purificar.

III-2. Crescimento de Monocristais pelo Método de Czochralski

Esta técnica iniciada por CZOCHRALSKI (14) em 1917, utiliza o equilíbrio sólido-líquido e obtém cristais livres de restrições físicas impostas pelo cadinho. Consiste em levar o material à fusão em um cadinho, superaquecendo-o, então toca-se a substância fundida com a semente pre-

sa a um dedo frio. A semente, inicialmente funde, mas com o decréscimo gradativo da temperatura e pela retirada de calor, através do dedo frio, procura-se o ponto de formação do menisco, que é o ponto de partida para o crescimento.

O crescimento propriamente dito é então iniciado, procurando-se aumentar o tamanho do pescoço do cristal manualmente, sempre atuando nos controles de temperatura do forno. Assim que o pescoço do cristal atingir o tamanho desejado inicia-se o puxamento mecânico do cristal.

À medida que se desenvolve o crescimento, o nível de material fundido no cadinho diminui devido à extração de material. Deve-se portanto, regular a temperatura e velocidade de puxamento de forma a compensar as variações das condições térmicas e da geometria. Mudanças bruscas no diâmetro do cristal causam imperfeições, variações rápidas na temperatura resultam em tensões (14).

As condições para se obter um monocristal perfeito são:

1. O material deve fundir congruentemente sem decomposição.
2. O material não deve reagir com o cadinho ou a atmosfera presente durante o crescimento.
3. A temperatura de fusão do material deve ser abaixo do ponto de fusão do cadinho.
4. Deve ser possível estabelecer uma combinação entre velocidade de puxamento e gradientes térmicos, onde o material monocristalino está sendo formado.
5. A semente deve ser perfeita, isto é, monocristalina, sem muitas tensões e orientada.

Vantagens desta técnica:

1. O cristal é crescido sob condições de rigoroso controle, pois a semente e o cristal em crescimento são visíveis durante todo o processo de crescimento.

2. O crescimento em uma dada direção é geralmente facilitado com o uso de sementes orientadas.

Desvantagens:

1. A necessidade de manter o material em um cadinho que frequentemente atua como uma fonte de contaminação.

2. O formato do cristal não é reprodutível.

III-2.1. Equipamentos

O crescimento por Czochralski requer os seguintes equipamentos:

1. Um sistema de aquecimento para fusão do material.

2. Um controlador de temperatura.

3. Um recipiente para conter o material fundido.

4. Uma maneira de sustentar, girar e puxar a semente.

5. Um meio de controlar a atmosfera caso o ar não seja um meio gasoso compatível.

As principais maneiras de aquecer o material são o aquecimento resistivo e o aquecimento indutivo. O aquecimento indutivo necessita que o cadinho seja condutor e se acople com o campo eletromagnético ou que o próprio material seja condutor. Equipamentos para o puxamento do cris-

tal devem ter velocidades constantes sem vibração.

O uso de termopares para controle de temperatura em fornos de indução sempre requer a utilização de filtros e blindagens. Um controlador proporcional, quando utilizado em geradores de rádio frequência, pode produzir um controle de temperatura com uma precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ na faixa de temperaturas em que este foi calibrado.

Com o uso de refletores cerca de metade da potência irradiada é devolvida para a peça de trabalho. Para aquecimento por indução, este refletor deve ter cortes passantes de maneira que as correntes de Foucault não possam circular nele. Também sua espessura deve ser bem menor que a profundidade de penetração das correntes parasitas no material de que este é feito.

III-3. Parte Experimental

III-3.1. Descrição do Equipamento utilizado

O arranjo experimental utilizado no crescimento do monocristal de fluoreto de lítio é mostrado na figura 3-5 e utiliza a técnica de puxamento do cristal.

O sistema de vácuo montado é constituído de uma bomba mecânica para pré-vácuo, uma bomba difusora para o alto vácuo (ambas da Edwards) e um "trap" de nitrogênio líquido. Com este sistema atingiram-se pressões de 10^{-6} a 10^{-7} torr. O gás utilizado para o crescimento foi argônio ultrapuro, o

qual passava através de um purificador. O tubo de quartzo utilizado tem as seguintes dimensões: espessura 2 mm, largura 7,8 cm, comprimento 32,5 cm.

A bobina foi feita de cobre (chapa com as seguintes dimensões: diâmetro 8 cm, altura 4 cm, espessura 1,5 mm) com uma refrigeração adequada, visando à maior eficiência elétrica. A bobina que apresentou maior rendimento foi a de 1 espira.

O termopar de Pt-Pt/Rh 10% utilizado no controle de temperatura sofreu perturbações (tensões de RF) induzidas pela bobina, sendo necessário portanto, a utilização de filtros para rádio frequência apropriados.

O puxamento do cristal foi feito manualmente pois não dispúnhamos de um sistema automático que pudesse ser acoplado à câmara de crescimento.

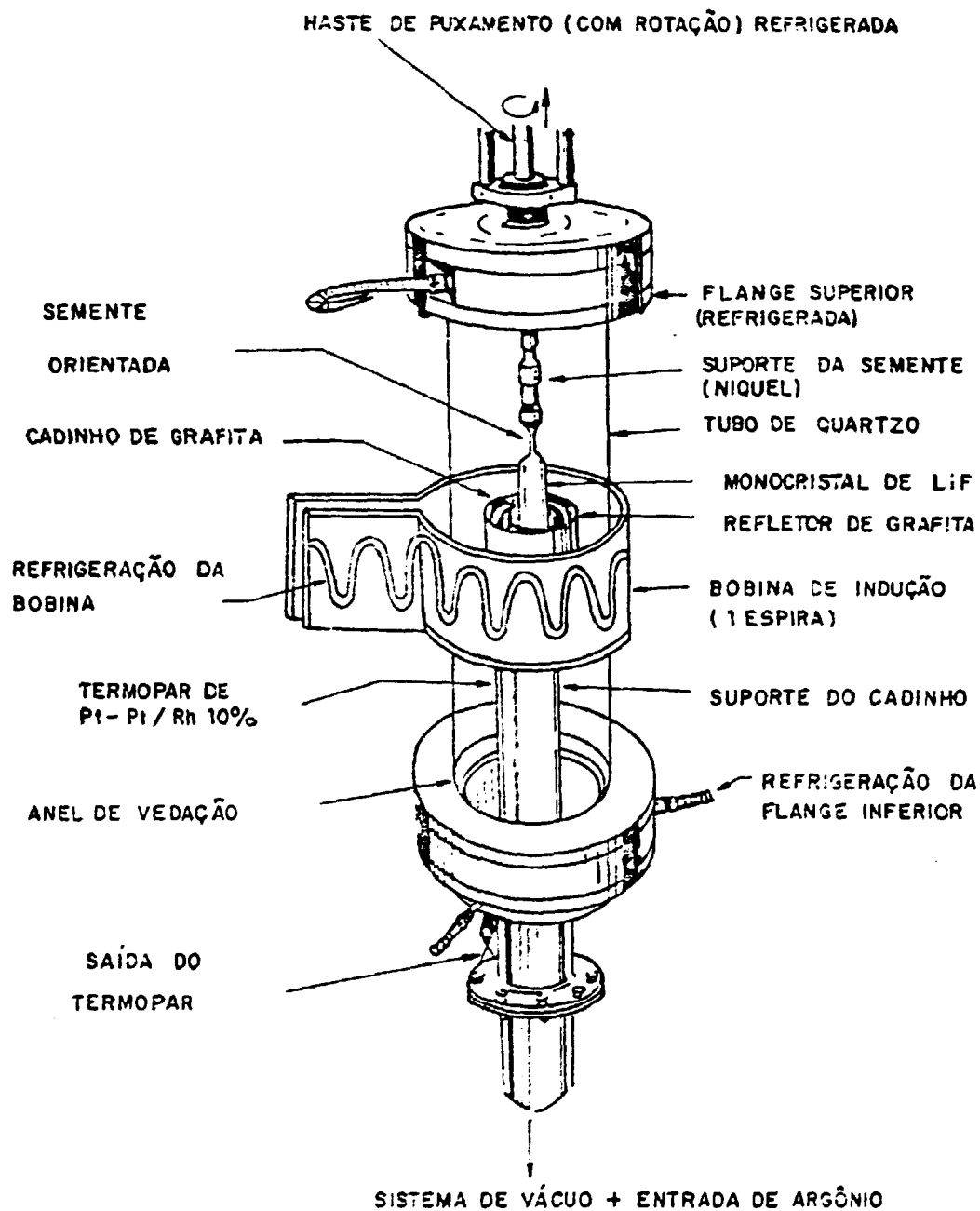


FIG. 3-1. Arranjo experimental para crescimento pela técnica de Czochralski.

III-3.2. Procedimento

O fluoreto de lítio (da MERCK P.A.) em pó foi previamente aquecido em uma estufa, para que toda sua umidade fosse retirada. O cadinho de grafita utilizada era de forma cilíndrica com 4 cm de diâmetro e 3,5 cm de comprimento. Este foi previamente fervido em HCl diluído e em seguida em água destilada, sendo então tratado a 1200°C , em vácuo durante uma hora. Para o tratamento do cadinho colocou-se nitrogênio líquido no trap procurando manter a pressão em 10^{-6} torr.

O material (30 gramas de LiF) a ser crescido foi então colocado no cadinho e este na câmara de crescimento, já seca, sendo aí mantido por 12 horas, sob vácuo. Após este tempo a pressão já havia atingido o valor desejado. O LiF foi aquecido lentamente procurando-se manter a pressão em 10^{-5} e 10^{-6} torr. Quando a temperatura atingiu cerca de 500°C o sistema de vácuo foi selado e colocou-se uma pressão de 400 mmHg de argônio, elevando-se a temperatura até a fusão do material. Uma vez fundido o material, a temperatura, que se encontrava ao redor de 855°C , foi gradativamente abaixada e a 850°C o LiF fundido nucleou sem que a semente o tocasse. Por isto a temperatura foi novamente elevada até 855°C , iniciando-se o crescimento. Foi utilizado um controlador eletrônico Protelco para o controle de temperatura com uma precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. O cristal foi crescido durante 3 horas até esgotar quase completamente o material, e então, resfriado lentamente.

III-3.3. Sistema de Controle da Corrente de Grade

Este sistema consiste basicamente de três módulos como esquematizado na figura 3-2 abaixo:

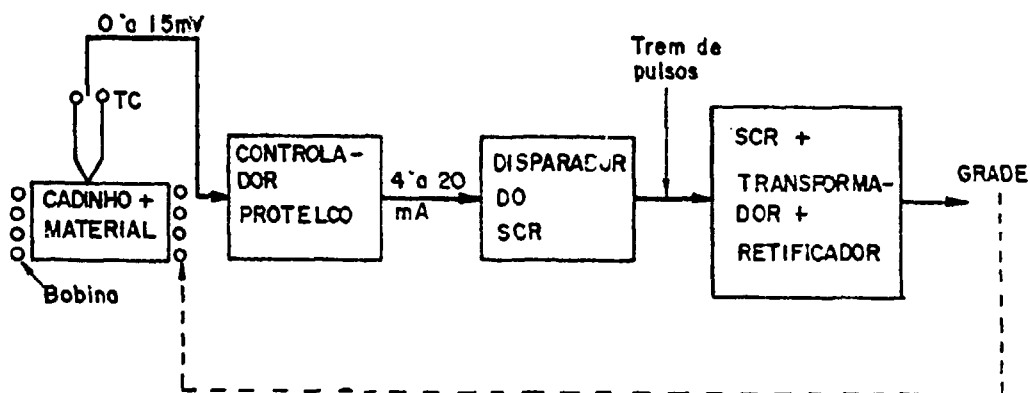


FIG. 3-2. Sistema de controle da corrente de grade.

Onde:

TC : é um termopar de Pt-Pt/Rh 10%;

Controlador : é um controlador proporcional com ação derivativa e integral fabricado pela Protelco;

Disparador : é um circuito eletrônico que produz um trem de pulsos com a frequência de 120 Hz e a fase varia de 90° a 180° de acordo com a corrente de controle (4 a 20 mA);

SCR : é um circuito que aplicará uma tensão contínua de controle de zero a 150 volts, à grade do triodo oscilador. O esquema deste circuito é mostrado na figura 3-3.

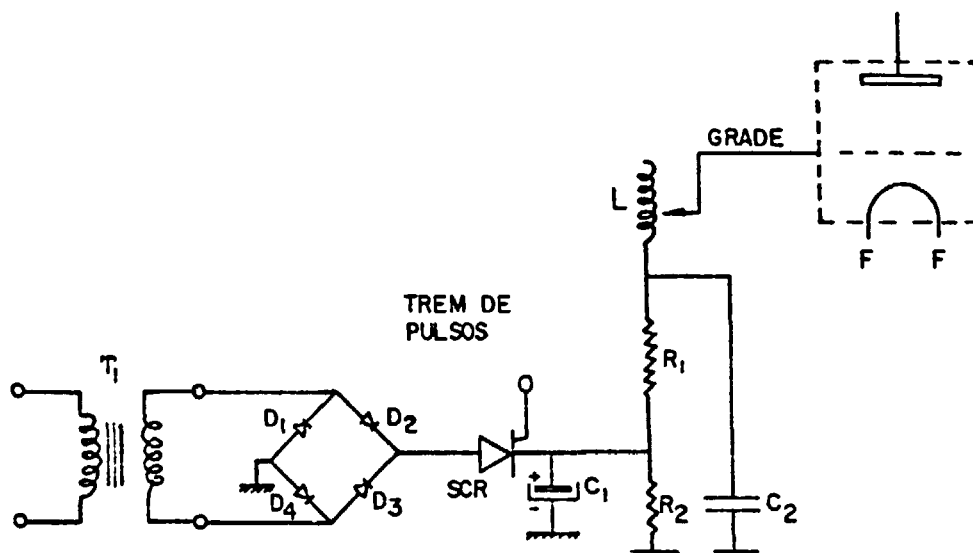


FIG. 3-3. Esquema do módulo SCR + TRANSFORMADOR + RETIFICADOR.

Onde:

T_1 : é um transformador de isolação da rede e o circuito de grade. A tensão de entrada é 127 volts e seu secundário tem uma tensão de 150 volts. Seu núcleo deve ter um entreferro de maneira que não se sature, quando percorrido pela corrente contínua de grade (430 mA);

D_1 a 4 : ponte retificadora composta por quatro diodos 1N4007;

SCR : elemento semiconductor de controle da tensão retificada pela ponte tipo TIC-106D, que é disparado quando em seu "gate" é aplicado um trem de pulsos;

C_1 : capacitor eletrolítico de 8 microfarads por 450 volts de isolação, filtro;

C_2 : capacitor de papel de .0015 microfarads por 2500 volts de isolação. A sua função é permitir uma baixa reatância

- cia à massa para as correntes de alta frequência;
- R_1 : resistor de 2000 Ohms com potência de dissipação de 200 watts, para polarização da grade (resistor de grade de escape);
- R_2 : Resistor de 5000 ohms com potência de dissipação de 50 watts, cuja função é proteção à grade no caso de falhas no SCR ou ponte retificadora;
- L : bobina ajustável de realimentação.

Funcionamento do circuito

O SCR recebe um sinal (trem de pulsos) em seu "gate" (G) proporcional ao desvio de temperatura, passando assim a conduzir e fazendo aparecer uma tensão positiva (em relação à massa) sobre o resistor R_2 . Esta tensão positiva irá diminuir a tensão negativa de polarização da grade. Nos triodos funcionando em circuito oscilador auto-realimentado a tensão de polarização deve permanecer constante para cada tensão de placa. Conseqüentemente haverá um aumento na corrente de grade com a maior queda de tensão sobre o resistor R_1 mantendo-se constante a tensão negativa (tensão de polarização) de grade. Uma maior corrente de grade acarreta um aumento na corrente de placa, com o conseqüente aumento da potência desenvolvida no cadinho. Pode também ser colocado um resistor variável em série com o circuito de grade de maneira que se possa variar manualmente a potência (dentro de certos limites), como um controle adicional.

Gerador de Rádio Freqüência

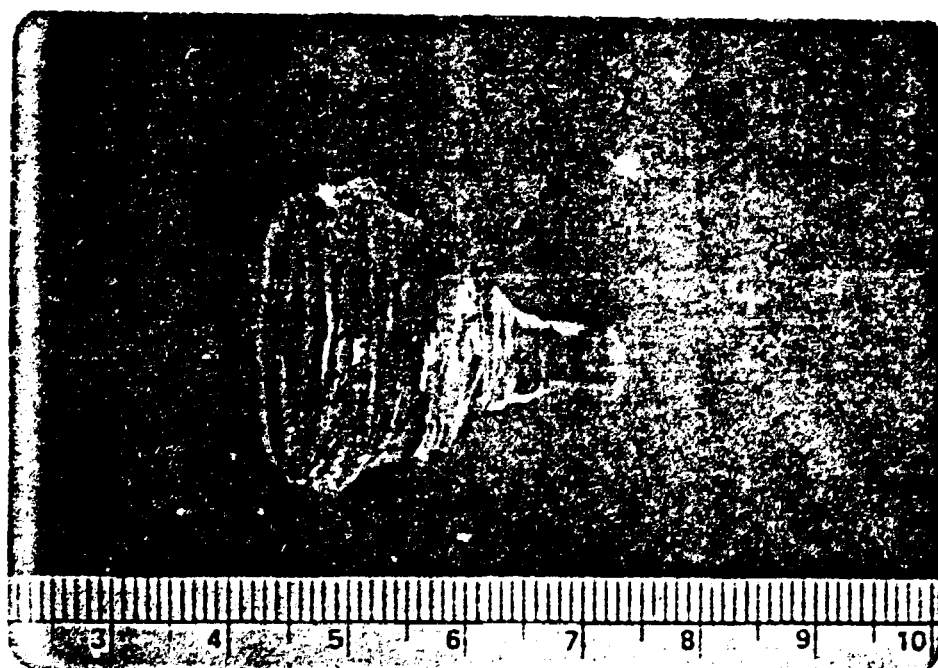
O forno de quartzo utiliza um gerador de rádio freqüência Politron (no qual foi implantado o controle de temperatura) com uma potência de saída de 25 Kw, com consumo total de 50 Kw, alimentado por uma rede de 220 volts, trifásica, na freqüência de 60 Hz. Sua freqüência de saída é fixa em 450 KHz. Este gerador é munido com um transformador variável instalado no circuito de baixa tensão (220 volts), podendo fornecer uma tensão variável de 80 a 220 volts, sendo que cada divisão permite aumentar 10 volts de cada vez (aproximadamente). Este gerador é provido de um transformador de RF com a finalidade de casar as impedâncias da bobina com o tanque final mas que atua também como proteção para o operador da máquina, pois este transforma a alta tensão existente no circuito tanque em baixa tensão na bobina.

O triodo oscilador de potência $3CX10.000H3$ é refrigerado a ar através de um ventilador apropriado, assim como os capacitores, o transformador de RF e a bobina são refrigerados a água resfriada. O sistema de refrigeração da água foi projetado e construído de maneira a preencher todos os requisitos do gerador Politron.

III-3.4. Resultados experimentais: crescimento de LiF

O cristal crescido apresentou-se transparente, com um diâmetro de 2,5 cm e com comprimento de 2,5 cm. A análise por difração de raios-X mostrou que é um monocristal com orientação (200), comprovando portanto o bom funcionamento

do sistema de crescimento. Mostramos a seguir uma foto do monocristal de fluoreto de lítio.



CAPÍTULO IV - PURIFICAÇÃO DO LiF PRODUZIDO PELA NUCLEMON

IV-1. Introdução

O fluoreto de lítio produzido pela Nuclemon é utilizado na indústria como componente de: revestimento de eletrodos usados em solda elétrica e misturas eutéticas fundentes, utilizadas em processos químicos e metalúrgicos. Também tem aplicação como agente aditivo em: processo eletrolítico de obtenção de alumínio, obtenção de vidros especiais (tubos de televisão preto e branco, faróis de veículos automotores), fabricação de coletores de energia solar, etc. Mas sua utilização como matéria-prima para dosímetros, janelas ópticas, lasers, etc, não é possível devido a seu grau de pureza, portanto, necessitando de uma purificação adicional para ser efetuado seu emprego em óptica.

A purificação de fluoreto de lítio pode ser conseguida através do processo de cristalização normal (técnicas de Bridgmann e Czochralski) ou por refino por zona (4, 11, 17, 23, 25). Quando se utiliza o processo de cristalização normal, a recristalização deve ser repetida, mas somente após remoção mecânica da região do cristal onde a maior parte das impurezas se concentrou. Na última recristalização o monocristal deve ter pureza elevada.

A utilização da técnica de Bridgmann para purifi-

cação de LiF serviu a dois propósitos:

- 1º) Purificação de uma maior quantidade de material, em relação a técnica de Czochralski.
- 2º) Teste do sistema de controle de potência quanto à sua estabilidade em relação ao tempo. Enquanto o crescimento pela técnica de Czochralski levou 4 horas, a purificação pela técnica de Bridgmann levou 15 horas.

IV-2. Purificação pela Técnica de Cristalização Normal (Bridgmann e Czochralski)

A técnica de Bridgmann utiliza o processo de cristalização normal, o qual consiste em fundir completamente um material e a seguir progressivamente solidificá-lo, como mostra a Figura 4-1:

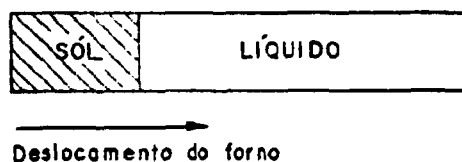


FIG. 4-1 - Cristalização Normal

O processo de purificação baseia-se no fenômeno de segregação, o qual consiste na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para a outra (líquida ou sólida) devido à diferença na solubilidade da impureza nas duas fases. O coeficiente de segregação de equilíbrio K_0 é definido por (6,26):

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (4 - 1)$$

onde C_S é a concentração da impureza na região solidificada e C_L é a concentração da impureza na região líquida, quando as duas fases estão em equilíbrio.

A figura 4-2 mostra que K_0 menor que a unidade corresponde ao caso em que a impureza abaixa o ponto de fusão do material, e quando este é maior que a unidade o ponto de fusão é aumentado devido à impureza.

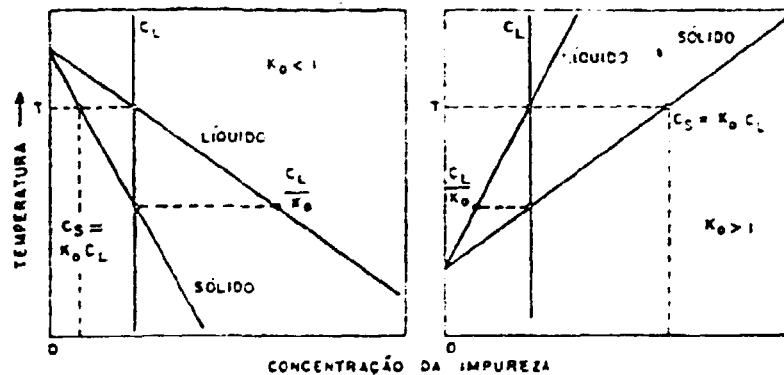


FIG. 4-2. Diagramas de fase soluto-solvente.

Se a velocidade de solidificação for diferente de zero e a agitação no líquido não for suficiente para uma rápida homogeneização da impureza do líquido, o sólido rejeitará impurezas mais rapidamente que a difusão destas no líquido. Ocorre então um gradiente de concentração da impureza próximo à interface sólido-líquido, como ilustrado na figura 4-3.

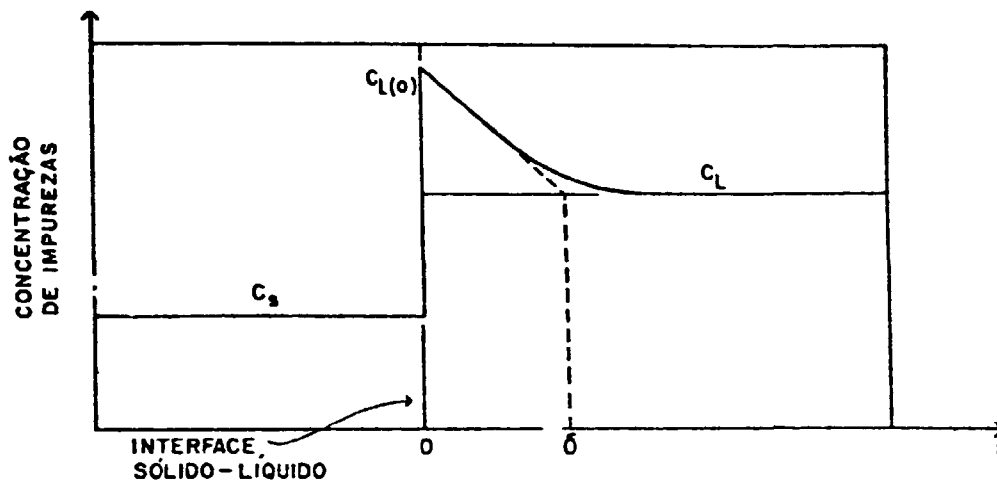


FIG. 4-3. Concentração da impureza na interface sólido-líquido.

Define-se, portanto, um coeficiente de segregação efetivo k , dado por:

$$k = \frac{C_s \text{ (real)}}{C_l \text{ (real)}} \quad (4 - 2)$$

Conhecendo-se as condições de crescimento e k_0 , BURTON, PRIM e SLICHTER (5) obtiveram uma fórmula que permite estimar o valor de k :

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f \delta/D)} \quad (4 - 3)$$

onde:

k_0 = coeficiente de segregação de equilíbrio;

f = velocidade de avanço da interface de solidificação;

δ = largura da camada, onde o gradiente de concentração da impureza é diferente de zero;

D = coeficiente de difusão da impureza na fase líquida.

Para muitas soluções líquidas, o coeficiente de difusão geralmente varia de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto

δ pode variar de 10^{-3} cm para agitação vigorosa até 10^{-1} cm para uma agitação menos vigorosa. O valor de δ depende do coeficiente de difusão D , da viscosidade do líquido e da velocidade de avanço f . Se o coeficiente de segregação k for menor que a unidade, o sólido avança rejeitando a impureza para a fase líquida e a região do material onde se iniciou a solidificação será a mais purificada. Para $k = 1$, a impureza se distribuirá uniformemente ao longo do cristal e para $k > 1$, a região purificada será a região final do cristal.

IV-2.1. Distribuição da Impureza ao Longo do Cristal

Na cristalização normal, a distribuição de impurezas no cristal é dado por (6):

$$\frac{C_s}{C_0} = k (1 - g)^{k-1} \quad (4 - 4),$$

onde,

C_s = concentração da impureza no sólido no ponto correspondendo à fração solidificada no líquido: g ;

C_0 = concentração de impureza média no sólido antes da fusão.

A expressão (4 - 4) é deduzida na referência (26), e só é válida para as seguintes condições:

- a) k é constante;
- b) a difusão da impureza no sólido é desprezível;
- c) as densidades do material nos estados sólido e líquido são iguais.

A figura 4-4 mostra curvas de concentração da impureza da fração cristalizada, para vários valores k .

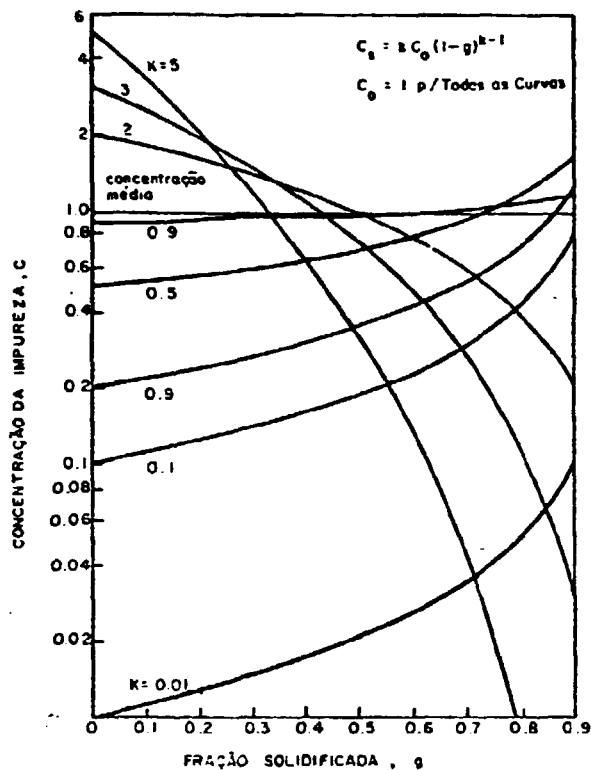


FIG. 4-4. Curvas de distribuição da impureza após solidificação normal (ref.(22)).

IV-3. A Técnica de Bridgmann

Nesta técnica o material a ser purificado é totalmente fundido em um cadinho de base cônica e então abaixado lentamente através de um gradiente de temperatura, como mostra a figura 4-5.

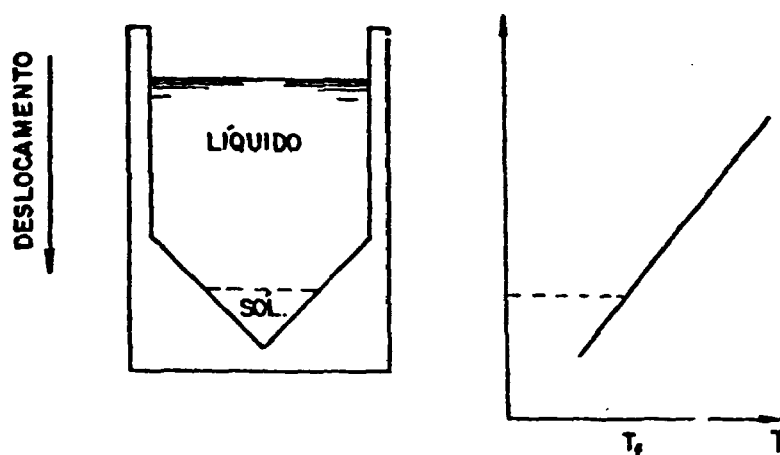


FIG. 4-5. Técnica de Bridgmann

A interface sólido-líquido se desloca da base do cadinho para seu topo, e se o coeficiente de segregação efetivo (k) for diferente da unidade, as impurezas serão rejeitadas por esta interface, ocorrendo a purificação do material. Como esta é uma técnica de crescimento de monocristais (14,15), o material que está sendo purificado pode sair monocristalino no final do processo, o que é altamente desejável pela sua imediata aplicação.

Em certos casos a impureza rejeitada pode não ter tempo de se redistribuir homogeneamente no líquido e o gradiente de concentração de impureza próximo à interface sólido-líquido ser tal que a temperatura de cristalização diminui. Se o gradiente térmico não for suficientemente alto, o líquido nesta região estará super-resfriado, podendo se cristalizar rapidamente provocando com isso inclusão de bandas ricas de impurezas, fenômeno conhecido pelo nome de super-resfriamento constitucional (6,10,21).

IV-4. Parte Experimental

IV-4.1. Descrição do Equipamento Utilizado

O arranjo experimental utilizado é esquematizado na figura 4-6. O sistema utilizado para purificação de LiF é o mesmo que o de crescimento com algumas modificações. O sistema de puxamento foi modificado de maneira que o cadinho pudesse abaixar a uma velocidade constante de 3.5 cm/h. O cadinho foi trocado por outro de formato próprio para purificação de Bridgmann. Sua parte externa não foi usinada em formato cônico, como é comum em cadinhos de fornos resistivos de Bridgmann, pois esta parte é necessária para o acoplamento das correntes de rádio frequência. A figura 4-7 mostra a diferença entre o cadinho utilizado em fornos de indução e resistivos. O cadinho foi preso à haste de abaixamento através de um fio de platina.

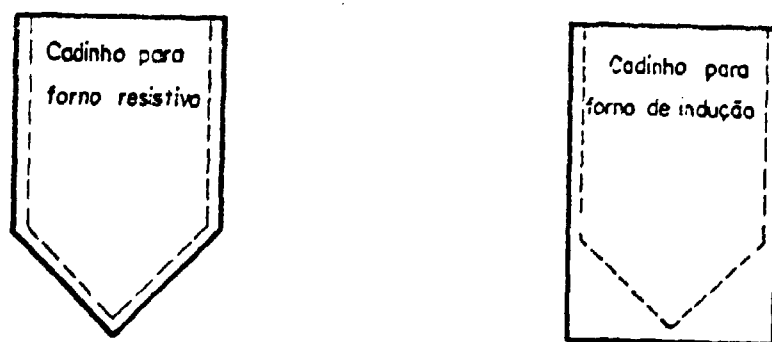


FIG. 4-7. Cadinhos para purificação pelo processo Bridgmann

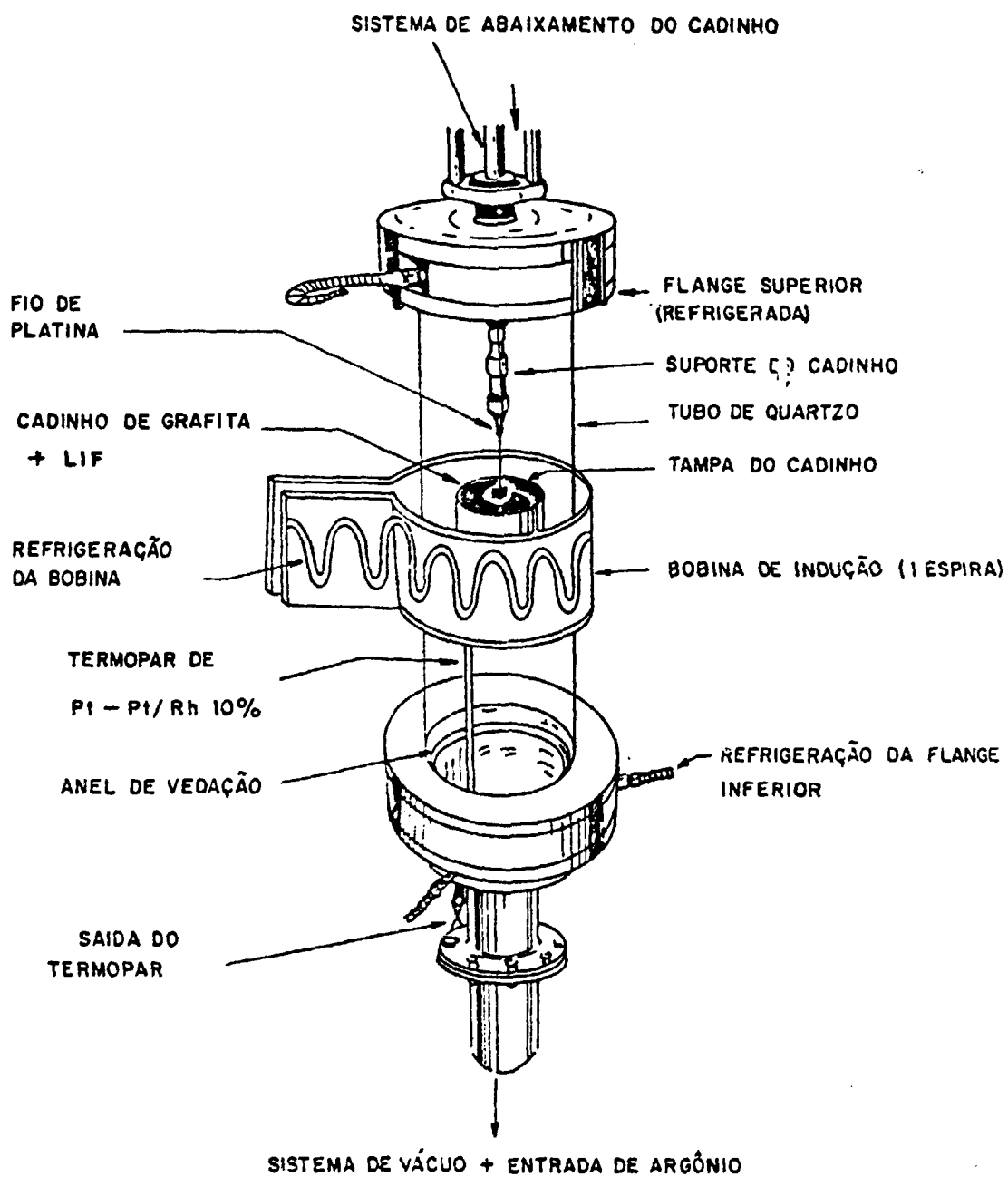


FIG. 4-6. Arranjo experimental para purificação pela técnica de Bidgmann.

IV-4.2. Procedimento

O fluoreto de lítio da Nuclemon em pó foi previamente aquecido em uma estufa para que toda sua umidade fosse retirada. O cadinho de grafita utilizado (ver figura 4-8) sofreu o mesmo tratamento que o cadinho para crescimento do cristal de LiF.

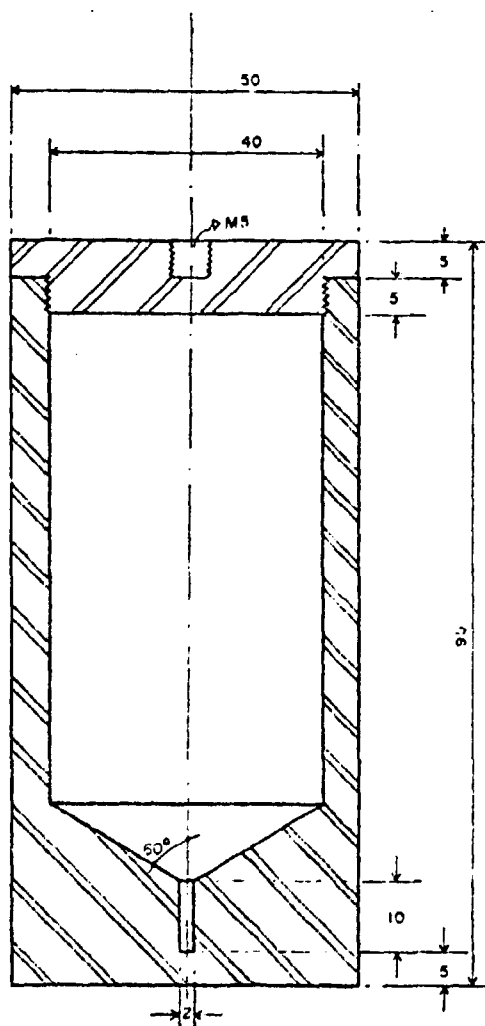


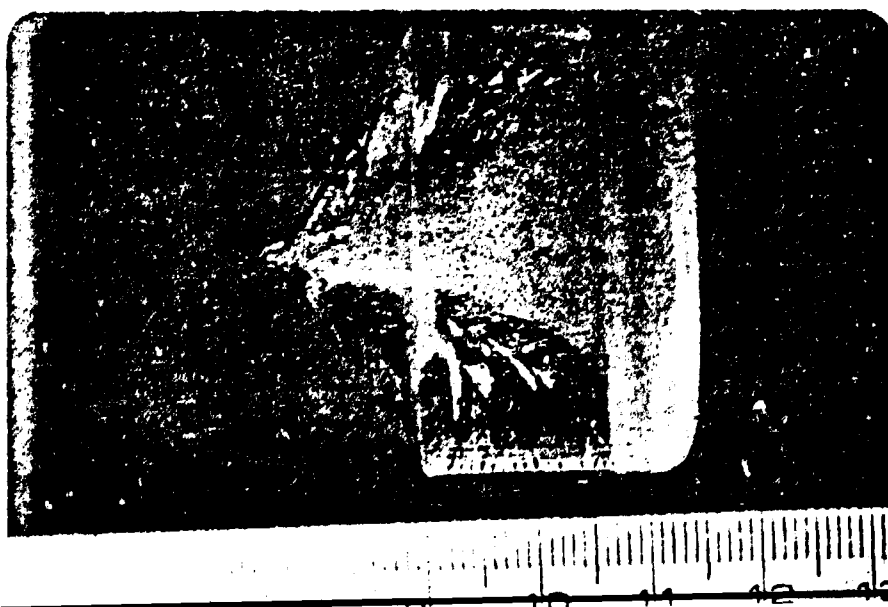
FIG. 4-8. Cadinho de grafita utilizado para purificação de fluoreto de lítio.

O LiF, já seco, foi colocado no cadinho e este na câmara de purificação, na qual se fez vácuo por um período de 12 horas. O cadinho foi então aquecido, procurando manter-se a pressão entre 10^{-5} e 10^{-6} torr, até 500°C quando o sistema de vácuo foi fechado e uma pressão de 50 mmHg de argônio foi colocada. A temperatura foi elevada até 880°C para que todo o LiF se fundisse, sendo então ligado o sistema de abaixamento (automático).

Após o cadinho ter deccido 5 cm o sistema de abaixamento foi desligado e iniciado o resfriamento na razão de $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

IV-4.3 Resultados

O LiF apresentou uma notável segregação das impurezas, mostrando três partes monocristalinas bem distintas. A região purificada ficou totalmente transparente e visivelmente livre de impurezas. A região central apresentou o fenômeno do super-resfriamento constitucional, como já era previsto. As análises feitas são detalhadas no Capítulo V, e abaixo é mostrado uma foto do cristal.



CAPÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DO FLUORETO DE LÍTIO

V-1. Difração de Raios-X

V-1.1. Lei de Bragg

A difração de raios-X por cristais é essencialmente um fenômeno de interferência. Quando incidimos sobre um cristal um feixe de raios-X, cada átomo desse cristal (entre outros fenômenos) causa um espalhamento do feixe de raios-X incidente e M. von Laue demonstrou que, num meio periódico tridimensional, estas ondas espalhadas interferem entre si, e, devido à existência de certas relações de fase entre elas, ocorrem interferências destrutivas e construtivas.

W. L. Bragg estudou o fenômeno e expressiu as condições de difração sob forma matemática simples. Considerou primeiramente os átomos de um só plano e depois o conjunto dos planos paralelos equiespaçados (planos de mesmo índice de Miller). Na figura 5-1, considera-se um feixe incidente de raios-X, paralelo e monocromático, formando um ângulo θ com os planos (hkl). Cada átomo espalha raios-X em todas as direções, porém a interferência só pode ser construtiva na direção em que a diferença de fase entre os feixes espalhados por diferentes átomos for igual a $n\lambda$, sendo n um nú-

mero inteiro e λ o comprimento de onda. Esta direção está representada na figura 5-1, sendo tal que o ângulo de difração é igual ao ângulo θ de incidência. O feixe incidente, o feixe difratado e a normal aos planos são coplanares.

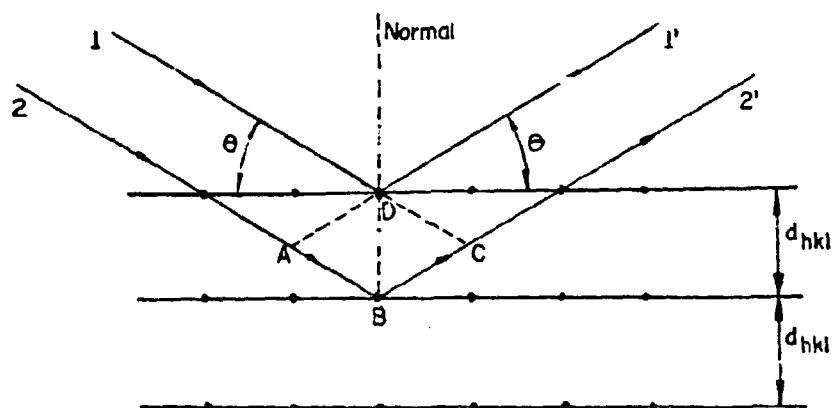


FIG. 5-1. Difração de raios-X por um cristal.

Para os feixes 1' e 2', espalhados por átomos de planos sucessivos, a diferença de caminho não é nula, devendo ser de $n\lambda$, isto é:

$$AB + BC = 2 DB \text{ sen } \theta$$

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (5 - 2)$$

Esta é a lei de Bragg, que fornece as condições de difração de raios-X por um conjunto de planos do cristal.

O ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido 2θ é chamado ângulo de difração (7).

V-1.2. Método de Laue

Este foi o primeiro método de difração utilizado

e consiste em incidir um feixe de radiação branca (espectro contínuo de comprimento de onda) em um monocristal, cuja orientação é mantida fixa em relação ao feixe. O ângulo de Bragg, portanto, é fixo para os planos do cristal e cada plano seleciona e difrata aquele particular comprimento de onda que satisfaz a Lei de Bragg para o valor de d e θ envolvido (ver figura 5-2) (7).

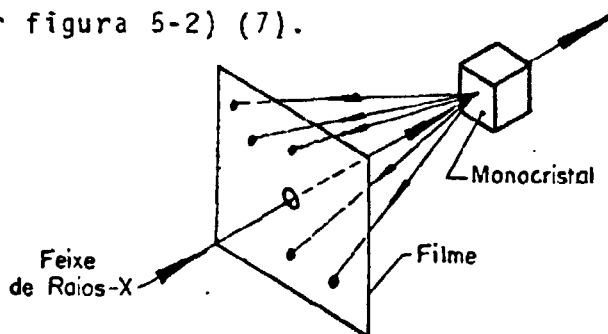


FIG. 5-2. Esquema experimental do método de Laue.

Quando a amostra é monocristalina o filme apresenta-se transparente com pontos pretos dispostos segundo a simetria do monocristal. Caso esta seja policristalina o filme mostra-se velado.

V-1.3. Resultados das Análises de Raios-X

A difração pelo método de Laue mostrou que o cristal de fluoreto de lítio crescido pela técnica de Czochralski é monocristalino. O filme com a simetria do monocristal é apresentado na figura 5-3.

Para a determinação da orientação do cristal e outros parâmetros do monocristal foi também realizado uma análise utilizando um difratômetro de raios-X e radiação $\text{Cu K}\alpha$, o qual mostrou estar o monocristal orientado na direção (200).

como mostra a figura 5-4. O LiF crescido apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), sendo a distância interplanar $d_{hkl} = 2,013 \text{ \AA}$ e o parâmetro da rede $a = 4,027 \text{ \AA}$.

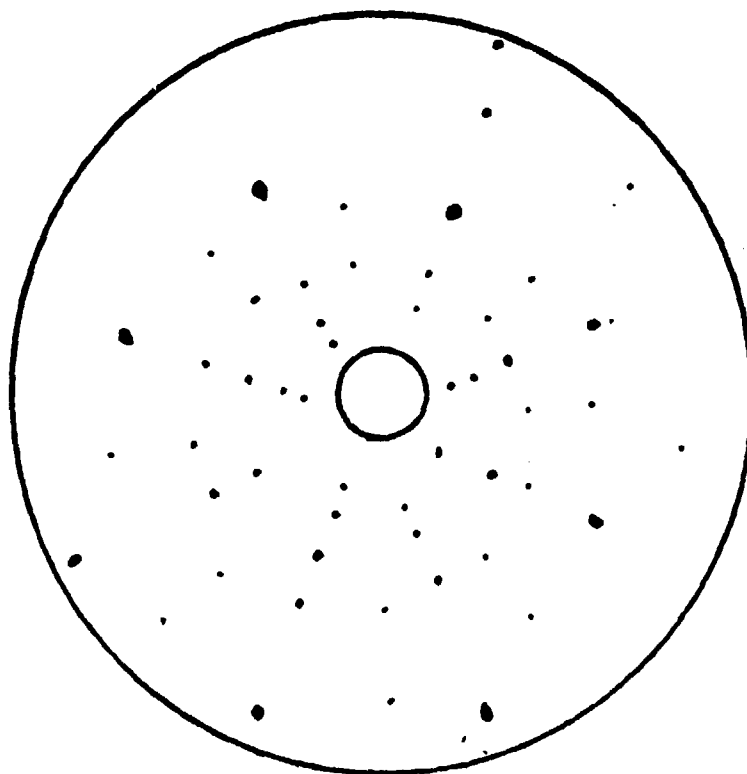


FIG. 5-3. Resultado da análise do LiF.

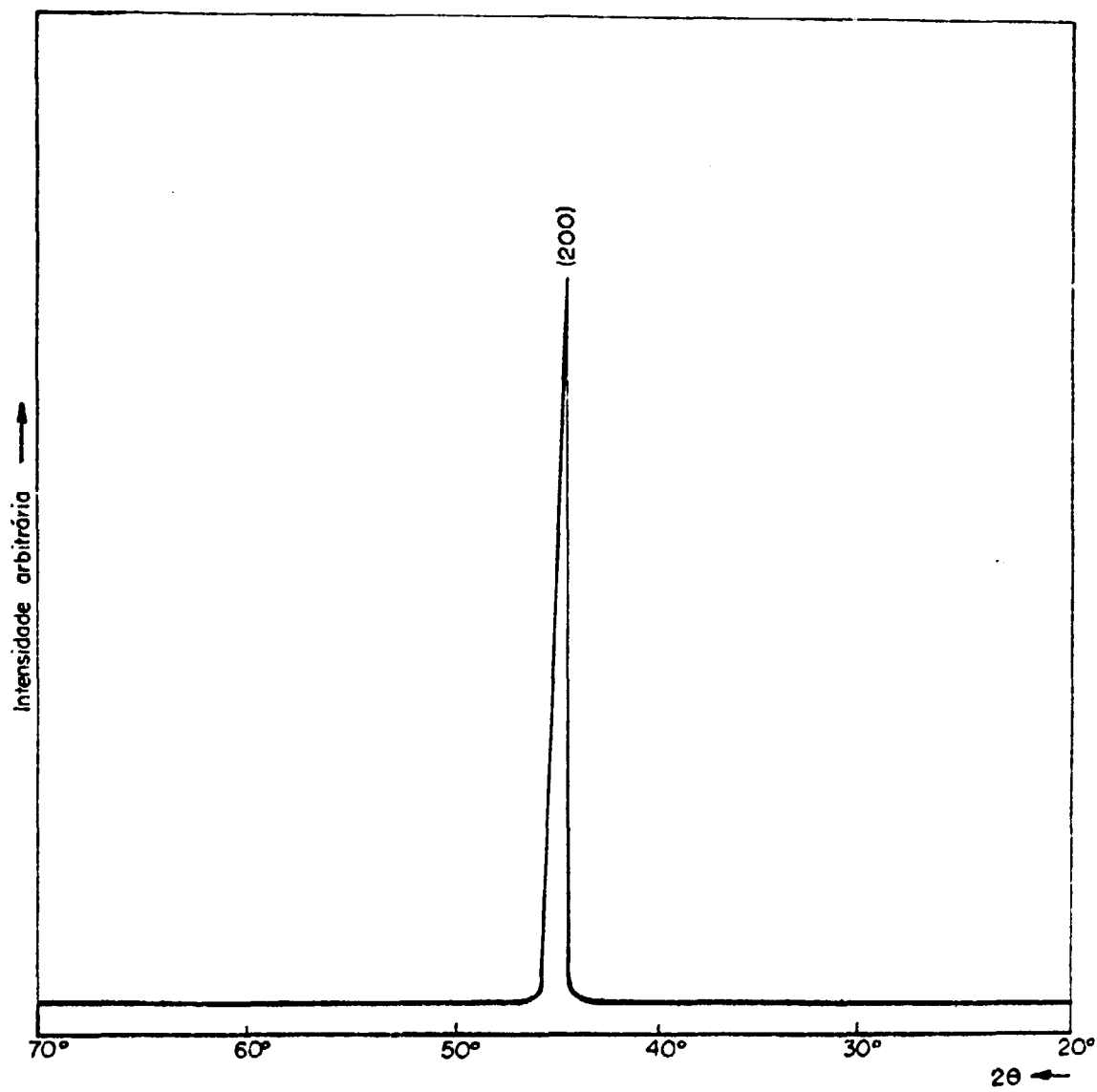


FIG. 5-4. Difratoograma do fluoreto de lítio.

V-2. Análise Quantitativa por Espectrografia de Emissão

V-2.1. Considerações Gerais

A interpretação do espectro da radiação emitida por um material, ao ser convenientemente excitado por intermédio de um arco de corrente contínua ou alternada, ou ainda, por uma centelha condensada de alta tensão, constitui a base do método espectrográfico (12).

Em uma análise quantitativa, a determinação da concentração do elemento, cujo registro do espectro é fotográfico, é feita a partir do grau de enegrecimento de uma linha espectral, correspondente ao elemento que se deseja analisar.

A intensidade da radiação incidente na placa fotossensível, responsável pelo grau de enegrecimento da linha analítica, é diretamente proporcional à concentração do elemento e pode ser representada pela equação empírica de SCHEIBE-LOMAKIM (30):

$$I = A c^n \quad (5 - 2), \quad \text{onde:}$$

I = intensidade correspondente à linha espectral;

c = concentração do elemento a ser determinado;

A e n = constantes obtidas experimentalmente.

Emprega-se, na prática, a correlação linear da equação anterior, obtida pela forma logarítmica.

Para se aumentar a precisão e a exatidão dos re-

sultados analíticos utiliza-se um elemento, denominado padrão interno, com propriedades químicas e físicas semelhantes às do elemento a ser determinado e com teor constante em todas as amostras e os padrões. Emprega-se, então, a razão das intensidades entre o elemento e o padrão interno.

V-2.2 Análise Espectrográfica do LiF

O fluoreto de lítio purificado foi analisado em um espectrôgrafo de emissão modelo Mark IV, com montagem tipo Ebert, fabricado pela Jarrel-Ash Co. Utilizaram-se as seguintes condições experimentais:

- Rede de difração: 590 linhas/mm;
- Posição da rede de difração: 9:75 (220 nm, 2a. ordem do espectro);
- Abertura da fenda do espectrôgrafo: 10 μ ;
- Filtro óptico: 62,3% de transmitância;
- Eletrodos: Ânodo tipo A - barra AGKSP-3803;
Cátodo e pedestal: Barra de grafita - AGKSP-L 3803;
- Carga: 20 mg da mistura 1:1 com grafita contendo 250 μ g/g de Pd;
- Corrente: 12A;
- Prê-arco: 0 segundos;
- Tempo de exposição: 90 segundos;
- Distância entre os eletrodos: 4 mm;
- Placas fotográficas: SA-1, Kodak;
- Revelação: 3 minutos, 18 °C, no revelador D-19 da Eastman Kodak;
- Microfotômetro comparador: digital, modelo 23-110 da

Jarrel-Ash Co.

Preparação dos Padrões e Amostras

a) Preparou-se um concentrado com teor de 2,5% de Mg, Ti, Al e Si de 0,5% de V, Mn, Na, Ca, Zn, Ni, Cu, Fe, Ba e Pb em LiF, sendo todos os compostos de partida (Tabela I) de procedência da Johnson-Matthey. Fez-se homogeneização em almofariz de ágata.

Esse concentrado foi diluído com LiF por homogeneização sólido-sólido em agitador mecânico. Prepararam-se padrões numa faixa de 2500 a 5 $\mu\text{g/g}$ dos elementos com teores mais elevados e numa faixa de 500 a 1 $\mu\text{g/g}$ dos elementos com teores mais baixos.

b) Os padrões e as amostras após serem triturados em almofariz de ágata são misturados com grafita, na proporção 1:1 (m/m) com grafita que foi preparada previamente para conter 250 $\mu\text{g/g}$ de Pd (utilizado como padrão interno).

As linhas espectrais utilizadas, as faixas de determinação dos teores do elemento e os desvios padrões relativos do \bar{m} tudo estão na Tabela II.

TABELA I: Preparação do Padrão Cocentrado I

ELEMENTO	COMPOSTO DE PARTIDA	MASSA DO ELEMENTO (g)	MASSA DO COMPOSTO DE PARTIDA (g)
Mg	MgO	0,050	0,0829
Ti	TiO ₂	0,050	0,0834
Al	Al ₂ O ₃	0,050	0,0945
Si	SiO ₂	0,050	0,1069
V	V ₂ O ₅	0,010	0,0179
Mn	Mn ₃ O ₄	0,010	0,0139
Na	NaF	0,010	0,0183
Ca	CaCO ₃	0,010	0,0250
Zn	ZnO	0,010	0,0124
Ni	NiO	0,010	0,0127
Cu	CuO	0,010	0,0125
Fe	Fe ₂ O ₃	0,010	0,0143
Ba	BaCO ₃	0,010	0,0144
Pb	PbF ₂	0,010	0,0118
MASSA TOTAL IMPUREZAS: 0,5209 g			
MASSA DE LiF: 1,4791 g			
MASSA TOTAL DO CONCENTRADO I: 2,0000g			

TABELA II: Linhas Especiais/Escalas de Concentração/Desvios Padrões Relativos

ELEMENTO/PADRÃO INTERNO	ESCALA DE CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
Mg 277,983 nm	15 - 2.500	8,0
<u>Ti 319,992 nm</u>	8,0 - 2.500	9,6
Pd 325,878 nm		
<u>Al 308,216 nm</u>	12 - 1.000	6,3
Pd 276,309 nm		
<u>Si 251,432 nm</u>	150 - 2.600	13
Pd 276,309 nm		
<u>Ca 317,933 nm</u>	65 - 560	16
Pd 325,878 nm		
<u>V 318,341 nm</u>	3,0 - 500	7,6
Pd 325,878 nm		
<u>Mn 279,827 nm</u>	1,0 - 500	6,9
Pd 276,309 nm		
<u>Cu 327,396 nm</u>	4,0 - 500	9,3
Pd 325,878 nm		
<u>Fe 248,812 nm</u>	7,0 - 500	8,6
Pd 276,309 nm		
<u>Ba 455,400 nm</u>	2,0 - 500	7,7
Pd 276,309 nm		
<u>Ni 341,476 nm</u>	20 - 500	12
Pd 325,878 nm		
Pb 283,306 nm	5,0 - 500	14
Na 330,232 nm	50 - 500	29
Zn 334,502 nm	100 - 500	semi-quantitativa

Resultados das Análises

Foram feitas três análises do fluoreto de lítio. A primeira foi do material em pó produzido pela Nuclemon, as outras duas foram do cristal purificado, uma da região purificada e a outra das impurezas, como mostra a figura 5-5.

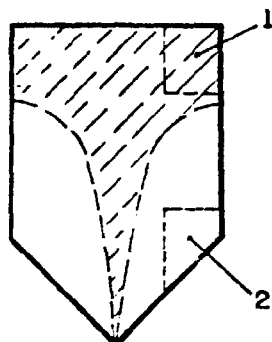


FIG. 5-5. Partes analisadas do cristal de LiF purificado.

Os resultados das análises se encontram na Tabela III, pela qual notamos que houve notável segregação das impurezas, principalmente para os elementos Ca, Si e Na, já para o elemento Mg esta segregação não foi significativa. Observando a tabela IV, que fornece o coeficiente de segregação do Mg, Ca e Na no LiF verificamos que estes resultados são coerentes pois para o Ca e Na o coeficiente de segregação é bem diferente de 1 (0,1), enquanto que para o Mg, k está próximo à unidade, não devendo portanto haver uma grande segregação. Como o magnésio é muito utilizado como dopante em cristais de LiF é até desejável sua presença.

TABELA III

AMOSTRA LiF (1)		AMOSTRA LiF (p̄)		AMOSTRA LiF (2)	
ELEMENTO	TEOR(ug/g)	ELEMENTO	TEOR(ug/g)	ELEMENTO	TEOR(ug/g)
Ca	*10.500(1,05%)	Ca	4500 *	Ca	<< 65
Si	* 3.300	Si	900 *	Si	<< 150
Na	*3.000	Na	2750 *	Na	75
Fe	64	Fe	900 *	Fe	< 7
Mg	130	Mg	200	Mg	120
Pb	< 5	Pb	80	Pb	< 5
Al	100	Al	26	Al	< 12
Ba	38	Ba	24	Ba	< 2
Cu	< 4	Cu	5	Cu	< 4
Mn	4,5	Mn	4,5	Mn	< 1
Ti	17	Ti	≤ 8	Ti	< 8
V	< 3	V	< 3	V	< 3
Ni	< 20	Ni	< 20	Ni	< 20
Zn	<100	Zn	<100	Zn	<100

Observação: (*) Valores obtidos por diluição da amostra

TABELA IV

LiF :	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Na ⁺
K :	0,8 10 ⁻³	0,1 10 ⁻³	0,1 10 ⁻³

OBS.: |Concentração| no material fundido é dada em frações molares.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

O sistema de controle de potência através da corrente de grade desenvolvido neste trabalho, para um gerador de rádio frequência utilizado como fonte conversora de frequência num forno de aquecimento por indução, mostrou-se eficiente, prático e funcional.

O cristal de LiF crescido como teste inicial deste controle de temperatura é de qualidade óptica e foi caracterizado por difração de raios-X como monocristalino, mostrando assim que se obteve um controle de temperatura apropriado para crescimento de cristais.

A purificação do fluoreto de lítio nacional também comprovou o perfeito funcionamento do sistema de controle de temperatura, durante um longo período de funcionamento, resultando, na prática, como um método de purificação deste material que é originalmente importado.

A grande vantagem do uso deste tipo de controle de corrente de grade está no fato deste ser o menos oneroso de todos os outros disponíveis, sendo também de grande simplicidade.

Um trabalho futuro, de grande interesse, por exemplo, seria utilizar este forno, aplicando a técnica de Bridgmann de refino vertical na purificação da fluorita natural (CaF_2 + impurezas) encontrada no país, para obtenção de fluoreto de cálcio monocristalino e ultrapuro. Este método

do de aquecimento por rádio frequência somado ao forno de quartzo desenvolvido, com o controle de temperatura já implantado, abre um amplo espectro de possibilidades para a purificação e crescimento de cristais de alto ponto de fusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMARAL NETO, R. do Desenvolvimento de um laser de estado Nd:YLF. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 2 BRICE, J.C. The growth of crystals from the melt. Amsterdam, North.Holland, 1965. v.5
- 3 BROWN, G.H.; HOYLER, C.N.; BIERWIRTH, R.A. Theory and application of radio-frequency heating. New York, Van Nostrand, 1947.
- 4 BURRIS, L.; STOCKMAN, C.J.; DILLON, I.G. J.Metals, 7: 1017, 1955, apud LAWSON, W.D. & Nielsen, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
- 5 BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. J. Chem. Phys., 21:1987, 1953. apud PAMPLING, B.R. ed., Crystal growth. London, Pergamon, 1975.
- 6 CASSANHO, A. Síntese, crescimento e estudo das propriedades de transporte do composto ternário fluorita $K_0, 4B_0, 6F_2$, 2, um condutor superiônico. São Paulo, 1981. (Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)
- 7 CULLITY, B.D. Elements of x-ray diffraction. Reading Mass., Addison-Wesley, 1967.
- 8 CURTIS, F.W. High-frequency induction heating. New York, McGraw-Hill, 1944.
- 9 DITTRICH, H.F. Tubes for R.F. heating. 2.ed. Eindhoven, Philips, 1977.
- 10 DOREMUS, R.H.; ROBERTS, B.W.; TURNBULL, D. eds. Growth

- and perfection of crystals: proceedings of an international conference on.., held at Cooperstown, New York, August 27-29, 1958. New York, John Wiley, 1958.
- 11 GILMAN, J.J. ed. The art and science of growing crystals. New York, John Wiley, 1963.
 - 12 GRIGOLETO, T. Determinação espectrográfica de disprósio, dopante de sulfato de cálcio utilizado como material dosimétrico. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
 - 13 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 5 ed. New York, John Wiley, 1976.
 - 14 LAUDISE, R.A. The growth of single crystals. Englewood Cliffs N.J., Prentice-Hall, 1970.
 - 15 LAWSON, W.D. & NIELSEN, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
 - 16 LIMA, N.B. Estudo da formação de solução sólida de (U,Th)O₂ por difração de raio-X. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
 - 17 LORD, N.W. Trans, AIME, 197:1531, 1953 apud PAMPLIN, B. R. ed. Crystal Growth. London, Pergamon, 1975.
 - 18 LOZINSKI, M.G. Industrial applications of induction heating. Hungary, Pergamon, 1969.
 - 19 MORATO, S.P. Photodecomposition and reactions of hydroxyl and hydrogen defects in potassium chloride crystals. Utah, Salt Lake, 1975. (Thesis University of Utah). (IEA-DT-27).
 - 20 MURRAY, L.A. & NICHOLS, D.R. Growth of fluoride laser crystals. High Frequency Heating Rev., 14(1):1-3, s.d.
-

- 21 PAMPLIN, B.R. Crystal growth. 5 ed. Hungary, Pergamon, 1975.
 - 22 PFANN, W.G. J. Metals, 4:747, apud LAWSON, W.D. & NIELSEN, S. Preparation of single crystals. London, Butterworths, 1958.
 - 23 PFANN, W.G. Zone melting. New York, John Wiley, 1958.
 - 24 RANIERI, I.M. Estudos opticos de defeitos produzidos por irradiação em monocristais de LiF:Mg. São Paulo, 1979. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
 - 25 REISS, H. Trans. AIME 197:1054, apud PAMPLIN, B.R. ed. Crystal Growth London Pergamon, 1975.
 - 26 SHIEH, P.J. Síntese e crescimento de monocristais de PrCl₃. São Paulo. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
 - 27 SIMPSON, P.G. Induction heating. New York, McGraw-Hill, 1960.
 - 28 SOBOTKA, H. Equipos industriales para calentamiento por A.F. 2.ed. Madrid, Paraninfo, 1968.
 - 29 STASI, L. di Fornos Elétricos. São Paulo, Hemus, 1981.
 - 30 TOROK, T.; MIKA, J.; GEGUS, E. Emission spectrochemical analysis. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.
 - 31 TUDBURY, C.A. Basics of induction heating. New York, J. F. Rider, 1960.
-