

DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE LIGAS À BASE DE COBRE

Matildes Blanco, Nilso Barelli e Assis Vicente Benedetti*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Samuel Waldemar Andrade Flor

Departamento de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 359, 13566-590 São Carlos - SP

Recebido em 25/6/02; aceito em 31/3/03

DEVELOPMENT OF A DEVICE FOR OBTAINING SINGLE CRYSTALS OF COPPER-BASED ALLOYS. This paper describes the drawing, construction and optimization of a device, which can be used to obtain single crystals of different metallic materials with melting point from 550 to 1050 °C. Components of ease obtaining and of low cost were used. The device was based on the modified Bridgman technique and it was used to obtain single crystals of copper-based alloys. The temperature axial profiles and a difference less than 1% in the temperature between the wall and the center of the ceramic tube in the critical region for obtaining single crystals of good quality indicated that the oven presents a good thermal stability. Single crystals of CuZnAl and CuAlAg alloys of good quality were grown and characterized using optical microscopy and Laue X-ray back reflection.

Keywords: single crystal; copper-based alloys; modified Bridgman technique.

INTRODUÇÃO

As ligas à base de cobre são utilizadas em muitas aplicações industriais¹ em função de suas propriedades, sendo uma delas o efeito memória de forma. Essas ligas, nessa condição, podem recuperar grandes tensões ou gerar forças significativas sobre as mudanças de forma, e por isso são de interesse comercial.

Do ponto de vista de suas aplicações práticas, a tecnologia atual oferece, para esses materiais, três possibilidades de obtenção: a preparação de ligas policristalinas de grãos finos diretamente por fusão de seus constituintes², por pulvimetalurgia a partir do pó da liga³, ou por meio da obtenção de monocristais⁴.

A obtenção de monocristais dessas ligas pode ser mais interessante já que, a ausência de limites de grãos contribui na melhora das propriedades apresentadas pela liga na forma policristalina; entre essas propriedades destacam-se as mecânicas, como resistência à tração, que, no caso das ligas de CuZnAl, pode alcançar valores superiores a 800 Mpa³.

Outros estudos, envolvendo ligas monocristalinas à base de cobre, estão relacionados ao efeito da aplicação de ciclos térmicos na estabilização da estrutura martensítica⁵, fricção e energia elástica⁶, precipitação⁷ e decomposição⁸ isotérmica da fase γ em monocristais da fase β de ligas de CuZnAl. Outra liga que vem sendo bastante estudada, especialmente pelo nosso grupo, é a liga CuAlAg, que possui efeito memória de forma com temperaturas de transformação martensítica, muito superiores àquelas apresentadas pelas outras ligas empregadas atualmente⁹.

Nas ligas de CuZnAl, a fase beta apresenta um comportamento pseudoelástico, ou seja, sofre deformação mediante uma tensão externa. No entanto, quando a tensão não é mais aplicada, o material recupera sua forma inicial e, portanto, comporta-se como uma goma elástica.

A fase martensítica tem, na propriedade de memória de forma, uma grande plasticidade, ou seja, deforma-se com facilidade por meio do crescimento de umas placas de martensita às expensas de outras e nunca por geração de deslocamentos. Por isso não é realmente plástica (plástica=irrecuperável). A martensita tem também uma grande capacidade de amortização e por isso é usada para reduzir todo tipo de vibrações de motores ou máquinas, inclusive para amortizar vibrações de edifícios, e assim evitar que caiam com os terremotos¹⁰.

As ligas com memória de forma são geralmente utilizadas como sensores ou acionadores em dispositivos de segurança¹¹. Atualmente também são citadas outras aplicações, como o desenvolvimento de instrumentos ou componentes relacionadas à área médica¹², automotiva¹³ e aeroespacial¹⁴.

Uma variável igualmente importante para a utilização desses materiais, além da performance de memória de forma e resistência mecânica, é o conhecimento de sua resistência à corrosão em diferentes meios. Com o propósito de conhecer a resistência à corrosão de ligas a base de cobre, vários trabalhos já foram realizados pelo nosso grupo, utilizando, entretanto, como eletrodos ligas policristalinas de cobre¹⁵. No entanto, quando se trata de ligas policristalinas, os dados eletroquímicos obtidos em condições similares num mesmo laboratório ou não, podem ser diferentes, gerando maior dificuldade de interpretação. Isto se deve à natureza complexa da superfície das ligas metálicas policristalinas.

Essas dificuldades ocorrem principalmente porque os materiais policristalinos possuem propriedades que representam a contribuição de uma ou mais fases distintas ou, simplesmente, uma média ponderada das contribuições dos vários planos cristalinos expostos ao eletrólito, além dos defeitos gerados durante o processo de obtenção e/ou preparação do material e de sua superfície.

Por estas razões, as propriedades das superfícies podem ser melhor compreendidas empregando monocristais, principalmente de metais puros e ligas binárias. Cada monocristal representa um arranjo quase preciso do cristal, permitindo observar as diferenças nas propriedades químicas e físicas entre as várias orientações cristalógrá-

*e-mail: benedeti@iq.unesp.br

ficas, conseqüência dos distintos espaçamentos interatômicos. Desse modo, o emprego de eletrodos monocristalinos, expondo à solução um determinado plano cristalográfico, permite uma melhor caracterização da interface eletrodo/eletrólito.

Nesta nota técnica o objetivo principal é descrever em detalhe um dispositivo e o procedimento para a obtenção de monocristais de metais ou ligas metálicas, fundamentado na técnica de Bridgman. Especificamente, para este trabalho, utilizou-se o dispositivo para obter monocristais de ligas ternárias à base de cobre com boa qualidade. A obtenção e estudo desses monocristais fazem parte de uma das linhas de pesquisa de nosso grupo¹⁶ e, sem dúvida, ter a capacidade de obtê-los viabiliza e amplia os horizontes desses estudos. Além disso, está servindo de estímulo e de sugestão para obtenção de monocristais de outras ligas metálicas.

Preparação de monocristais

Nos processos de preparação de monocristais podem ser utilizados diversos métodos. É usual classificá-los em três categorias principais: método de fusão, solução e crescimento da fase a partir do vapor. Essa classificação deve-se, principalmente, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados a cada processo. Estudos detalhados dos processos de crescimento mostram que, enquanto no método de fusão o mecanismo predominante é quase sempre o transporte de calor e de massa, nos métodos de solução e de fase de vapor, a cinética de adsorção possui contribuição mais relevante¹⁷.

A seleção do melhor método para a preparação de um monocristal está, entretanto, intimamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do material a ser cristalizado e com as propriedades que se deseja preservar nos monocristais. Se a propriedade que se deseja preservar é, por exemplo, a perfeição estrutural, então o melhor método será o de solução. Neste método, os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possuem menor densidade de defeitos estruturais, em função, principalmente, do crescimento lento e da ausência de grandes gradientes térmicos. Se, entretanto, a propriedade que se deseja preservar é fortemente influenciada por impurezas oriundas da solução, deve ser utilizado o método de fusão. Esse compromisso entre a pureza e a perfeição estrutural estará sempre presente na escolha dos métodos de preparação de monocristais¹⁷.

A possibilidade de escolha de um determinado método ou de uma técnica a ser utilizada na preparação de um monocristal nem sempre é possível, uma vez que as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos nos processos (que podem ser obtidas dos diagramas de fase e das condições de equilíbrio químico) restringem os métodos que podem ser empregados. As principais características dos monocristais preparados por diferentes métodos via estado fundido foram sumarizadas por Dall'Antonia *et al.*¹⁸ e algumas vantagens e desvantagens desses métodos estão resumidas na Tabela 1¹⁷.

Para muitos materiais a escolha de um método é, com frequência, restrita às considerações tecnológicas. Não existe nenhuma regra rígida para uma avaliação geral de um método de crescimento que possa ser particularmente apropriado ou não para um determinado material. No entanto, a universalidade de um método, ou seja, sua habilidade para produzir monocristais de volume considerável, de boa qualidade sem requerer produtos químicos e equipamentos especiais, custo, tempo e experiência são alguns dos critérios que determinam se o método é ou não conveniente.

Para superar o problema de escolha de um método, novas técnicas de crescimento de monocristais são desenvolvidas, ou algumas bem estabelecidas são modificadas para serem utilizadas em materiais específicos. Atenção particular deve ser dada a técnicas que são comparativamente simples, de fácil controle, que produzam cristais razoavelmente perfeitos e que ofereçam vantagens na variação dos tipos de monocristais que podem ser crescidos¹⁹.

A Técnica de Bridgman

Essa técnica consiste basicamente na lenta passagem do material fundido por um forte gradiente de temperatura, que contém sua temperatura de solidificação. O material está contido em um recipiente fechado sob vácuo, que pode ser colocado em forno vertical ou horizontal. Se não for usada uma semente, a carga é aquecida até que se converta totalmente ao estado líquido e, em seguida, sofre uma solidificação fracionada. Ao iniciar-se a solidificação, a interface sólido-líquido avança verticalmente pelo deslocamento do recipiente através do forno com um gradiente térmico apropriado, ou horizontalmente pelo movimento de um pequeno forno que estabelece uma frente de fusão⁴.

Quando se deseja obter monocristais com alta pureza pode-se utilizar a denominada técnica de Bridgman²⁰, cujo esquema é ilustrado na Figura 1. Nessa configuração, o enrolamento superior está a uma temperatura maior que a de fusão do material, enquanto que o enrolamento inferior está numa temperatura abaixo do ponto de fusão. Os termopares (T/A) permitem controlar as temperaturas¹⁹. Normalmente o material é colocado em um cadinho ou numa ampola de quartzo com ponta afilada, que após fazer vácuo é selada. O material é fundido num forno vertical, numa região em que a temperatura é cerca de 50 °C mais alta que a do seu ponto de solidificação. Conforme a ampola desce no forno a uma velocidade *v*, sua ponta encontrará a temperatura de solidificação e o material começa a se cristalizar, formando sítios de nucleação na ponta afilada da ampola. Finalmente, um sítio de nucleação servirá como semente e guia de orientação do material a ser cristalizado.

A principal vantagem encontrada nesta técnica é a possibilidade de preparação de compostos contendo elementos altamente voláteis bem como a utilização de equipamentos simples. No entanto, a pre-

Tabela 1. Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de obtenção de monocristais

	Método de Fusão	Método de Solução	Método de Vapor
Temperatura de crescimento	Temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão
Composição entre as fases	Similar	Diferente	Similar ou diferente
Velocidade de crescimento	Alta (mm/hora)	Baixa (mm/dia)	Baixa (mm/dia)
Forma geométrica dos cristais	Determinada pela técnica utilizada	Faces naturais	Faces naturais
Pureza e perfeição estrutural dos cristais	Alta pureza e baixa perfeição estrutural	Alta perfeição estrutural e baixa pureza	Alta pureza e alta perfeição estrutural

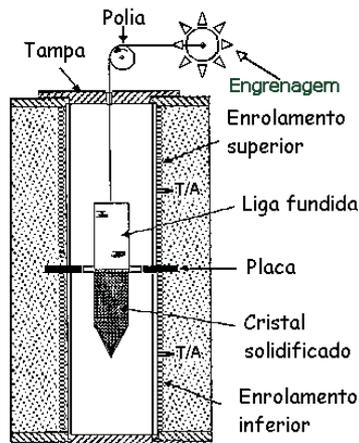


Figura 1. Esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman, T/A termopar acoplado nos enrolamentos superior e inferior. Adaptada da ref. 20

paração de muitos compostos é inviável por essa técnica, pois a nucleação dos monocristais é de natureza probabilística e, em alguns casos, torna-se difícil selecionar a ampola, devido a problemas de contaminação e de aderência do cristal¹⁷.

Descrição da construção do dispositivo para preparação do monocristal utilizado neste trabalho

Para a construção do forno vertical utilizou-se como referência o desenho e o esquema de instalação desenvolvidos por Guilemany *et al.*⁴, que já representa uma modificação no forno apresentado na Figura 1. Neste caso, a carga foi encapsulada em uma ampola de quartzo, sob vácuo, que desce no forno, constituído das seguintes partes:

- Um tubo refratário (Cerâmica Técnica Ltda., São Carlos, SP), de 69 cm de comprimento, diâmetros interno e externo de 4,5 e 5,0 cm, respectivamente. Desse tubo foram utilizados 65 cm para o enrolamento com fio de Kanthal A-1, deixando-se sem bobinar 2,0 cm de cada extremo do tubo. O enrolamento foi feito em forma de bobina, com três módulos distintos e com alimentação independente. A Figura 2 ilustra esses módulos, que foram denominados de: módulo superior, médio e inferior. Os espaçamentos das espiras nos módulos superior e inferior são de 2,0 mm e no módulo médio, de 1,0 mm.

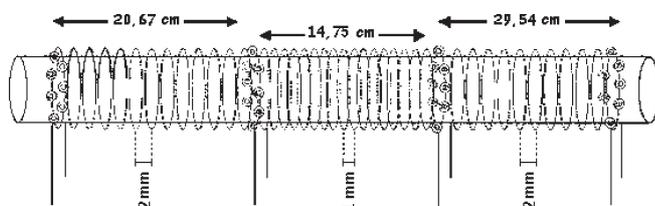


Figura 2. Esquema do tubo cerâmico com os três módulos de resistência enrolados com o fio de Kanthal A-1

- Isolamento e montagem do tubo na caixa. O tubo refratário após o bobinamento, foi coberto com cimento refratário (ALCOOA CA-14) e ajustado dentro de uma caixa metálica retangular com 65 cm de altura e 27 cm de largura. O encaixe do tubo na caixa realizou-se por meio de um orifício central nas tampas inferior e superior, ficando assim 2,0 cm de cada ponta do tubo sem bobinar e fora da caixa. Depois de estabelecidas as respectivas conexões

de cada terminal das bobinas, a caixa metálica foi cuidadosamente preenchida com fibra refratária, que serve para isolar termicamente o forno do ambiente externo. O tubo refratário é vedado na sua extremidade inferior, a fim de se evitar correntes de convecção que ocasionariam perdas de calor.

- A alimentação do forno foi realizada por meio de três autotransformadores VARIVOLT, ajustando-se depois as tensões elétricas nominais com auxílio de um multímetro digital ALDA, modelo AVD3900. Para acompanhar o gradiente de temperatura foi utilizado um termômetro digital da IOPE, marca IOPTHERM 46.
- O sistema de regulação da velocidade de descida da carga foi montado utilizando um motor de 12 volts acoplado a uma caixa de redução 60:1, quatro engrenagens de um relógio de corda, tipo despertador de cabeceira, com uma polia de 5,0 cm de diâmetro no eixo de saída e um circuito eletrônico de controle de velocidade²¹. Neste trabalho, adaptou-se o circuito eletrônico dentro da caixa de redução, constituindo-se em um único módulo. O motor de corrente contínua era de baixa potência, do tipo utilizado em mecanismo de toca-fitas. A velocidade de rotação desse tipo de motor é controlada pela variação linear da tensão em seus terminais, no entanto, em baixas rotações ocorre uma perda de torque, modificando a força do motor juntamente com a velocidade. Portanto, como a faixa de trabalho do motor, nesta aplicação, se situa em uma condição de baixa rotação, o controle linear de tensão não é adequado. Por isso, foi usado o controle por largura de pulso e intervalo entre pulsos, (controle “power width modulation”, PWM), que não apresenta o problema de perda de torque nas baixas rotações. Os pulsos com amplitude constante e igual à tensão nominal do motor conseguem acioná-lo mesmo em baixas velocidades ou condições de baixas potências; o motor não pára e o ajuste de velocidade é mais fácil. Na Figura 3, o PWM utiliza um circuito integrado CMOS e um transistor de efeito de campo de potência. Neste circuito tem-se um oscilador com um circuito integrado 4011 (duas portas NAND) onde a frequência e, portanto, a potência aplicada ao motor através do ciclo ativo, é ajustada pelo potenciômetro P_1 . O capacitor C_1 foi escolhido de acordo com as características do motor, e tem capacidade entre 33 e 47 nF. Foi utilizado o transistor de efeito de campo IRF640 (Q_1), porém qualquer transistor de efeito de campo de potência de canal N poderia ser usado nesta aplicação. A entrada E_1 serve para controlar o circuito: no nível baixo desabilita o oscilador e, então, o motor pára; no nível alto o oscilador é habilitado e controla a velocidade do motor, por meio do potenciômetro de 100 k Ω .

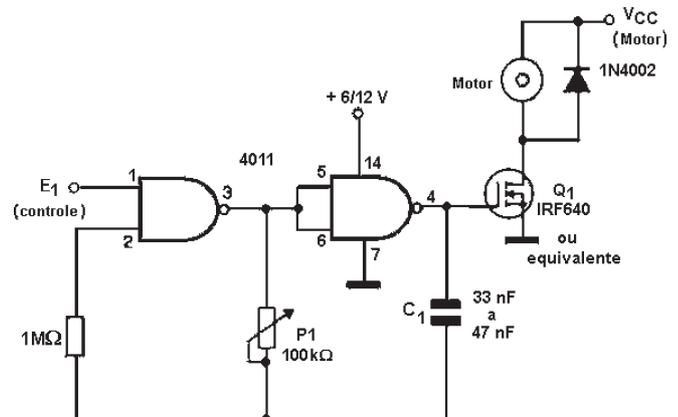


Figura 3. Esquema do circuito eletrônico do controle PWM utilizado no motor para descida da ampola

- Nessa configuração pode-se trabalhar com um intervalo de velocidades entre 2,4 e 5,4 cm/h e o circuito para tal foi descrito no item anterior. O controle de velocidade é manual, pois, ligou-se E_1 ao nível V_{cc} da fonte, de forma a se ter o motor acionado em modo constante, durante o período de descida da ampola.
- Uma ampola de quartzo com 7 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno e *ca.* 15 cm de comprimento foi utilizada para colocar a liga metálica na forma de tarugo ou aparas cortadas em pedaços. A extremidade superior da ampola é terminada na forma de um gancho para facilitar sua suspensão no fio de Kanthal ($\varnothing = 0,2$ mm). Esse fio, então, é enrolado à polia e serve para sustentação e descida do material dentro das diferentes zonas de temperatura do forno.

A Figura 4 ilustra esquematicamente a disposição final da montagem do forno construído em nosso laboratório.

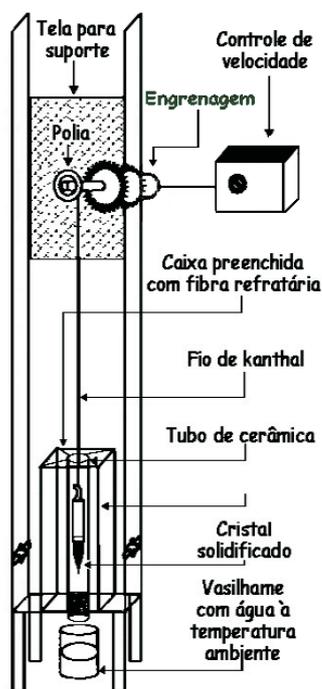


Figura 4. Esquema do forno construído neste trabalho

OBTENÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS E DOS MONOCRISTAIS

As ligas policristalinas de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ag foram obtidas por fusão dos elementos com pureza superior a 99,99% em um forno de indução, Inductotherm, empregando cadinho de grafite. A Tabela 2 contém as percentagens em massa dos componentes das ligas. Os tarugos das ligas foram desbastados em torno mecânico para remover impurezas superficiais. Para a obtenção dos monocristais foram utilizados tarugos ou aparas (cortadas em pedaços com tesoura) obtidas em torno mecânico e passadas em uma peneira de 16 meshes. O material assim selecionado foi colocado dentro da ampola de quartzo. Em seguida, essa ampola foi conectada a uma bomba de vácuo (Telstar Bomba Torricelli, modelo RS35), deixando-se sob vácuo de $7,9 \times 10^{-4}$ atm por 2 h, para garantir a máxima retirada de oxigênio do sistema. A selagem da ampola foi realizada com maçarico de oxigênio/butano, desfazendo-se a conexão com a bomba de vácuo somente depois de sua completa vedação.

No ato da selagem, com auxílio da chama do maçarico, execu-

Tabela 2. Composição química das ligas CuZnAl e CuAlAg

Ligas% m/m ($\pm 0,5$)	Cu	Zn	Al	Ag
CuZnAl martensita	77,14	15,76	6,41	-
CuZnAl fase beta	76,51	16,77	6,65	-
CuAlAg martensita	85,16	-	10,65	4,13

tou-se uma pequena torção na ponta da ampola, que foi utilizada como gancho e ponto de fixação do fio de Kanthal.

Inicialmente a ampola contendo a liga metálica foi colocada diretamente na zona de fusão, permanecendo nela por pelo menos 1 h, até completar a fusão de todo material. Após esse tempo agitou-se a ampola de cima para baixo, várias vezes, com objetivo de fazer com que o líquido vencesse as tensões superficiais e escoasse até o extremo da ponta da ampola. Concluída esta fase, retornou-se a carga para a região da bobina superior, cerca de 15 cm acima da posição de fusão. Em seguida, acionou-se o motor que controla a velocidade, permitindo-se que a ampola descesse até a região da bobina inferior, onde a temperatura diminui para 780 °C. Durante esse procedimento evitou-se qualquer vibração ou movimento da interface sólido-líquido, pois poderia provocar mudanças de orientação no cristal. A maioria dos monocristais foi obtida com velocidades de 3,6 e 2,4 cm/h, em aproximadamente 8 e 16 h, respectivamente. Após esse tempo, retirou-se a vedação da parte inferior do forno, cortou-se o fio que sustentava a carga, fazendo-se com que a ampola caísse de imediato dentro de um vasilhame com água à temperatura ambiente. Depois de frio, rompeu-se o tubo de quartzo e extraiu-se o monocristal.

O choque térmico (têmpera) foi empregado para estabilizar a fase beta ou martensítica nas ligas de CuZnAl, que se estabilizam em alta temperatura, dependendo da proporção entre Zn e Al. Nas ligas de CuAlAg foi obtida apenas a fase martensítica. Os diagramas de equilíbrio e as fases presentes nestas ligas e suas nomenclaturas estão indicadas na literatura dos sistemas CuZnAl²² e CuAlAg²³. A liga de CuAlAg também apresenta o efeito memória de forma, porém, em temperaturas acima das encontradas nas ligas de CuZnAl²⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5 ilustra três perfis axiais do forno construído em nosso laboratório, aplicando-se diferentes conjuntos de tensões nos módulos superior, médio e inferior, considerando-se as resistências de cada um, resultando em diferentes potências (Tabela 3). A Figura ilustra também a reprodutibilidade do perfil.

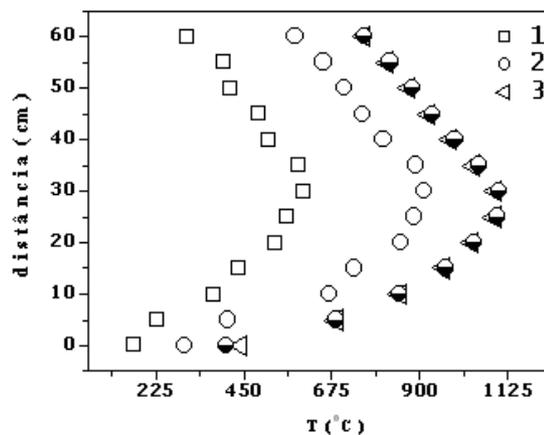


Figura 5. Diferentes perfis de temperatura obtidos com o forno construído para obtenção dos monocristais das ligas CuZnAl e CuAlAg

No método de Bridgman, o perfil de temperatura é considerado adequado para o crescimento de monocristais quando apresenta duas regiões lineares que passam por um intervalo de 3,0 a 5,0 cm com uma temperatura de *ca* 50 °C acima da temperatura de fusão do material. Na preparação de monocristais de boa qualidade, grandes gradientes térmicos são necessários na região de crescimento¹⁷. Desta forma, o perfil 3, cujo gradiente térmico de temperatura axial é de 11,7 °C/cm é o mais adequado para os materiais obtidos neste trabalho. As medidas de temperatura permitiram definir que a região compreendida entre 0 e 25 cm corresponde à zona de aquecimento, entre 25 e 35 cm à zona de fusão (temperatura máxima de 1108 °C a 28 cm) e entre 35 e 60 cm do tubo, à zona de solidificação. Os perfis da Figura 5 indicam também que o forno pode ser utilizado para preparar monocristais de materiais com diferentes temperaturas de fusão, entre 550 e 1050 °C e que o forno possui grande estabilidade térmica.

Considerou-se que a obtenção da medida do perfil radial nas condições de trabalho atuais seria imprecisa, em função da dimensão do diâmetro do tubo cerâmico e da sonda empregada nas medições (mesma do axial) combinado ao fato do sistema ser aberto apenas na parte superior e que, a elevada temperatura de trabalho dificultaria conhecer a real posição da sonda em um raio de 2,5 cm. Por isso decidiu-se medir as temperaturas no centro do tubo e na sua parede interna para os três perfis axiais obtidos (Tabela 4). Obser-

vou-se que a variação de temperatura entre o centro e a parede do tubo cerâmico, na região de temperatura de fusão (entre 25 e 35 cm), foi sempre inferior a 1% nos três perfis. Essa variação é ainda menor na região de solidificação. Essas diferenças aumentam à medida que se aproxima da boca do forno e para os perfis de menor temperatura, o que é esperado em função dos processos naturais de convecção e radiação de calor.

Com o perfil 3 de temperatura e na configuração atual do forno foram obtidos monocristais com comprimento máximo de *ca.* 15 cm. Pode-se variar o diâmetro dos monocristais de acordo com o tubo de quartzo utilizado. A Figura 6 ilustra o aspecto geral de três monocristais, dois da liga CuZnAl e um da liga de CuAlAg. A diferença de comprimento refere-se à maior ou menor quantidade de material que foi colocada dentro do tubo.

A etapa seguinte foi comprovar que haviam sido obtidos monocristais. Para tal, o monocristal foi desbastado na sua lateral e nos extremos, atacado com ácido nítrico a 10% para verificar a monocristalinidade por meio de microscopia óptica. A estrutura final foi de fase beta no caso da liga de CuZnAl e martensítica no caso da liga de CuAlAg, Figura 7. A martensítica é de estrutura monoclinica próxima da ortorrômbica, enquanto que a fase beta (β) é cúbica de corpo centrado¹³. Outro teste consistiu em fazer um corte transversal no topo do tarugo e, uma vez preparada, a superfície foi

Tabela 3. Temperaturas do meio, da parede interna do tubo e ΔT °C dos três perfis obtidos para o forno construído segundo a técnica modificada de Bridgman

Módulos	Resistências (Ω)	PERFIL 1		
		Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (W)
Superior	39	41,1	1,03	41,38
Médio	36	51,1	1,30	60,84
Inferior	56	40,6	0,71	28,23
Módulos	Resistências (Ω)	PERFIL 2		
		Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (W)
Superior	39	65,0	1,65	106,18
Médio	36	80,3	2,01	145,44
Inferior	56	65,2	1,15	74,06
Módulos	Resistências (Ω)	PERFIL 3		
		Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (W)
Superior	39	80,9	2,05	163,90
Médio	36	101,5	2,56	235,93
Inferior	56	83,2	1,46	119,34

Tabela 4. Temperaturas do meio, da parede interna do tubo e ΔT °C dos três perfis obtidos para o forno construído segundo a técnica modificada de Bridgman

Distância (cm)	Temperatura (°C)								
	Meio	Perfil 1 Parede	ΔT °C	Meio	Perfil 2 Parede	ΔT °C	Meio	Perfil 3 Parede	ΔT °C
0	169	148	21	300	256	44	405	334	71
5	227	242	15	411	438	27	685	729	44
10	383	406	23	668	691	23	849	867	18
15	436	456	20	732	745	13	967	971	04
20	529	540	11	852	859	07	1041	1042	01
25	569	572	03	885	889	04	1100	1106	06
30	604	611	07	911	919	08	1103	1110	07
35	590	595	05	892	899	07	1052	1052	00
40	515	514	01	808	807	01	991	991	00
45	487	483	04	753	752	01	934	933	01
50	415	414	01	706	700	06	881	880	01
55	398	391	07	654	652	02	825	826	01
60	306	303	03	582	575	07	757	750	07



Figura 6. Fotografia dos monocristais: A – CuZnAl de fase beta, B – CuZnAl de fase martensítica e C – CuAlAg de fase martensítica

submetida a uma exposição aos raios-X durante 30 min, obtendo-se dessa forma o espectro de Laüie para o monocristal da liga metálica. O espectro de Laüie também foi obtido para a lateral dos tarugos. Todos os espectros de Laüie obtidos indicaram que foram obtidos unicamente monocristais. A Figura 8 ilustra os Laüiegramas das fases beta e martensítica para a liga CuZnAl e martensítica para a liga CuAlAg. Nos monocristais da fase β , de estrutura cúbica, os planos produzem pontos de difração nítidos no diagrama de Laüie, enquanto que as ligas com estrutura martensítica produzem Laüiegramas complexos onde os pontos de difração são difusos, devido à tensão nos planos de cristalização. Laüiegramas similares aos obtidos com a estrutura martensítica são característicos de monocristais tensionados²⁵. Finalmente, o aspecto macroscópico dos tarugos, a microscopia óptica e os espectros de Laüie indicaram que foram obtidos monocristais de boa qualidade.



Figura 7. Microscopia óptica das ligas monocristalinas com aumento de 500X para: A – CuZnAl de fase beta; B – CuZnAl de fase martensítica e C – CuAlAg de fase martensítica

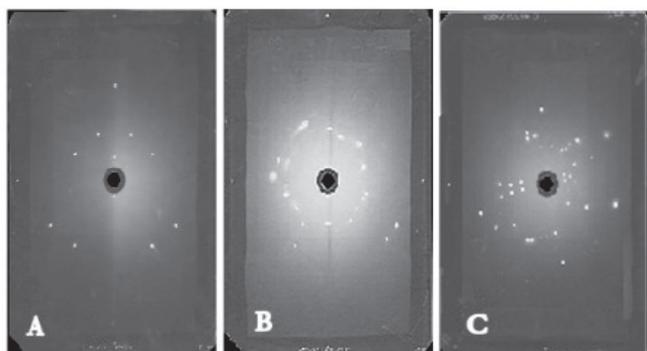


Figura 8. Lauegramas, obtidos por reflexão, ilustrando a difração característica obtida para a liga CuZnAl de fase β (A) e as ligas CuZnAl (B) e CuAlAg (C) martensíticas

CONCLUSÕES

Os materiais empregados na construção do forno são de fácil obtenção e de baixo custo. Sua construção feita com base na técnica de Bridgman modificada e os perfis de temperatura mostram grande estabilidade térmica e a possibilidade de crescimento de monocristais

de materiais que fundem entre 550 e 1050 °C. No caso específico das ligas à base de cobre e com memória de forma conseguiu-se obter monocristais de boa qualidade.

AGRADECIMENTOS

Autores agradecem o apoio financeiro de FAPESP (Proc. 00/01273-0), CNPq (Proc. 521569/95-8) e S.C.T. da Universidade de Barcelona, Espanha.

REFERÊNCIAS

- Perkins, J.; *Mater. Sci. Eng.*, A **1981**, *51*, 181; Otsuka, K.; Shimizu, K.; *Int. Met. Rev.* **1986**, *31*, 93; Guilemany, J. M.; Gil, J. M.; Miguel, J. R.; Peregrín, J.; *Revista de La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid* **1988**, Tomo LXXXII, 545; Yawny, A.; Sade, M.; Lovey, F. C.; *Mater. Sci. Eng.*, A **1999**, 273-275, 789.
- Lee, J. S.; Wayman, C. M.; *Metallography* **1986**, *19*, 401; Eucken, S.; Donner, P.; Hornbogen, E.; *Phase Transformations 87*, The Institute of Metals: Cambridge, 1987, p. 47.
- Humbleck, J. V.; Delaey, L.; *Shape memory alloys*, Dept. Metallurgy and Mat. Eng., Katholieke Universities Leuven: Belgica, 1984, p. 1.
- Guilemany, J. M.; Gil, F. J.; Miguel, J. R.; *Rev. Metalurgia* **1988**, *24*, 175.
- Garcia, J.; Pons, J.; Cesari, E.; *Scr. Mater.* **1997**, *37*, 1783.
- Gil, F. J.; Guilemany, J. M.; *Thermochim. Acta* **1997**, *290*, 167.
- Castro, M. L.; Romero, R.; *Mater. Sci. Eng.*, A **1998**, *255*, 1.
- Castro, M. L.; Romero, R.; *Mater. Sci. Eng.*, A **1999**, *273*, 577.
- Guilemany, J. M.; Fernández, J.; Franch, R.; Benedetti, A. V.; Adorno, A. T.; *J. Phys. IV, Col. C2, suppl. J. Phys. III* **1995**, *5*, C2-361; Guilemany, J.M.; Fernández J.; Franch, R.; Benedetti, A.V.; Adorno, A.T.; Spain, *PI 9401789* **1994**; Lindquist, P.G.; Wayman, C. M.; *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Ed. Butterworth-Heinemann: New York, 1990, p. 58; Hurtado, I.; Van, H.; Delaey, L.; *J. Phys. IV, suppl. J. Phys. III*, **1991**, *1*, 247.
- Desroches, R.; Delemont, M.; *Eng. Struct.* **2002**, *24*, 325.
- Lim, G.; Park, K.; Sugihara, M.; Kazuyuki M.; Esashi, M.; *Sens. Actuators*, A **1996**, *56*, 113.
- O'Brien, B.; Carroll, W. M.; Kelly, M. J.; *Biomaterials* **2002**, *23*, 1739.
- Lovely, F. C.; Torra, V.; *Prog. Mat. Sci.* **1999**, *44*, 189.
- Huang, W.; *Mater. Design* **2002**, *23*, 11; Humbeek, J. V.; *Mater. Sci. Eng.*, A **1999**, *273*, 134.
- Benedetti, A. V.; Nakazato, R. Z.; Sumodjo, P. T. A.; Cabot, P. L.; Centellas, F. A.; Garrido, J. A.; *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1409; Benedetti, A. V.; Sumodjo, P. T. A.; Nobe, K.; Cabot, P. L.; Proud, W. G.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2657; Hurtado, M. R. F.; Ferrer, J. C.; Adorno, A. T.; Sumodjo, P. T. A.; Benedetti, A. V.; *Electrochem. Soc. Proceedings*, Pennington: NY, PV, 1998, 97-26, 665; Rosatto, S. S.; Cabot, P. L.; Sumodjo, P. T. A.; Benedetti, A. V.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1043.
- Blanco, M.; Barelli, N.; Fugivara, C. S.; Benedetti, A. V.; *Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Gramado, Brasil, 2001; Blanco, M.; Barelli, N.; Fugivara, C. S.; Fernandez, J.; Guilemany, J.; Benedetti, A.; *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise*, São Carlos, Brasil, 2001; Blanco, M.; Barelli, N.; Fugivara, C. S.; Fernandez, J.; Guilemany, J.; Benedetti, A. V.; *Acta Microsc. Supplement A* **2001**, 195.
- Andreeta, J. P.; *Cristalização: Teoria e Prática*, EDUSP: São Paulo, 1999.
- Dall'Antonia, L. H.; Perez, J.; Tremiliosi-Filho, G. E.; Gonzalez, E. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 760.
- Garandet, J. P.; Alboussière, T.; *Progress in Crystal Growth and Charact. Mat.*, Wiley: New York, 1999.
- Bridgman, P. W.; *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **1925**, *60*, 305; Brice, J. C.; *Crystal Growth Processes*, 1986, p. 295.
- Braga, C.; *Revista Saber Eletrônica* **2001**, *344*, 68.
- Villars, P.; Prince, A.; Okamoto, H. Em *Handbook of Ternary Phase Diagrams*; ASM International: New York, 1997, vol. 3.
- Adorno, A. T.; Cilense, M.; Garlipp, W.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *8*, 281.
- Guilemany, J. M. A.; Fernández, J.; Franch, R.; Benedetti, A.V.; Adorno, A. T.; *J. Phys. IV, Col. C2, suppl. J. Phys. III* **1995**, *5*, 361.
- Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley: London, 1978; Amorós, J. L.; Buerger, M. J.; Amorós, M. C.; *The Laue Method*, Academic Press, 1975, p. 95; Wood, E. A.; *Crystal Orientation Manual*, Columbia University: New York, 1963.