MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.03.17.34-TDI

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EUTÉTICAS DE BICD E BISN EM AMBIENTE DE MICROGRAVIDADE UTILIZANDO TUBO DE QUEDA LIVRE (DROP TUBE)

Filipe Estevão de Freitas

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Chen Ying An, e Rafael Cardoso Toledo, aprovada em 29 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3L4UFU8>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
Fax: (012) 3208-6919
E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):
Presidente:
Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Membros:
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.03.17.34-TDI

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EUTÉTICAS DE BICD E BISN EM AMBIENTE DE MICROGRAVIDADE UTILIZANDO TUBO DE QUEDA LIVRE (DROP TUBE)

Filipe Estevão de Freitas

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Chen Ying An, e Rafael Cardoso Toledo, aprovada em 29 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3L4UFU8>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Freitas, Filipe Estevão de.

F844s Solidificação de ligas metálicas eutéticas de bicd e bisn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre (DROP TUBE) / Filipe Estevão de Freitas. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxii + 86 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.03.17.34-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientadores : Drs. Chen Ying An, e Rafael Cardoso Toledo.

1. Solidificação. 2. Ligas eutéticas. 3. Microgravidade. 4. Tubo de queda livre. 5. Transferência de calor por condução. I.Título.

CDU 620.1:531.5

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): *Filipe Estevão de Freitas*

Título: " Solidificação de Ligas Metálicas Eutéticas de BiCd e BiSn em Ambiente de Microgravidade Utilizando Tubo de Queda Livre (Drop Tube)".

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de ***Mestre*** em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. Chen Ying An

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rafael Cardoso Toledo

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Irajá Newton Bandeira

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis

Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 29 de Fevereiro de 2016

"Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento".

Provérbios 3:13

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Dr. Chen Ying An e Dr. Rafael Cardoso Toledo, pelo apoio e dedicação oferecidos para a realização deste trabalho. Agradeço-lhes por suas valiosas orientações, pela pronta disponibilidade, pela longanimidade e, acima de tudo, pela preciosa amizade que compartilhou-se durante esse tempo.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por ter proporcionado todo o suporte e infraestrutura necessários para a concretização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Aos Srs. Plínio Ivo Gama Tenório e Edson Fernando Fumachi pelas horas dedicadas de auxílio dos ensaios de solidificação realizados nesta tese.

Aos Srs. Rodolfo Roithmeier da Silva e Jognes Panasiewicz pela ajuda, dedicação e competência nas oficinas eletrônica e mecânica, respectivamente.

A Sra. Maria Lúcia Brison pela atenção e inestimável habilidade no trabalho com as imagens de MEV e com as análises feitas por EDX deste trabalho e ao Sr. João Paulo Barros Machado no auxílio no difratômetro de Raios X.

Aos professores do LAS/INPE, pelo conhecimento e incentivo compartilhados.

A todos os funcionários, estagiários e bolsistas do INPE que sempre foram solícitos nos momentos que precisei.

A todos os amigos do INPE.

A todos meu muito obrigado!

RESUMO

O ambiente espacial oferece oportunidades únicas para a ciência e tecnologia dos materiais por causa da presença da microgravidade. A microgravidade constitui uma ferramenta poderosa para o melhor entendimento de questões fundamentais do conhecimento, permitindo estudar e compreender melhor os processos físicos, químicos e biológicos e, então, dar ênfase a esses fenômenos quando ocorre na gravidade terrestre. O processo de solidificação de um metal envolve uma série de variáveis, como a composição química da liga metálica, a temperatura de vazamento do metal líquido juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde, a troca de calor entre o metal e o molde e as consequentes taxas de resfriamento da peça. Na microgravidade, o metal líquido não sofre troca de calor por convecção e, também, não é necessário um molde que o contenha. Deste modo, experimentos em ambiente de microgravidade possibilita entender e aperfeiçoar o processo de solidificação. O objetivo desse trabalho foi estudar a influência da microgravidade na solidificação das ligas metálicas eutéticas de Bismuto-Cádmio (BiCd) e Bismuto-Estanho (BiSn), utilizando um tubo vertical de queda livre de 3 metros pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). Para esse estudo, utilizou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e densimetria para caracterizar e averiguar as microestruturas e aspectos das ligas. Analisou-se a teoria de transferência de calor por condução envolvida no processo através de modelos matemáticos, a fim de comparar os resultados teóricos e práticos e verificar a compatibilidade entre eles. Os resultados obtidos mostram que a liga eutética de BiCd apresentou uma estrutura predominantemente irregular para amostras solidificadas em μg e regular + irregular para aquela solidificada em $1g$. Para liga eutética BiSn, as estruturas das amostras solidificadas em μg e $1g$ se mostraram irregulares. As amostras solidificadas em microgravidade apresentaram aspectos mais homogêneos e uniformes do que aquelas solidificadas em gravidade terrestre. Provavelmente, isso ocorreu devido à ausência de fluxos convectivos e favorecimento da nucleação homogênea durante a solidificação em μg. Apesar de suas limitações, a análise teórica de transferência de calor revela-se um ótimo indicador dos possíveis diâmetros das gotículas que podem ser obtidas no *drop tube*.

Palavras-chave: Solidificação. Ligas eutéticas. Microgravidade. Tubo de queda livre. Transferência de calor por condução.

METALLIC EUTECTIC ALLOY SOLIDIFICATION OF BiCd AND BiSn IN MICROGRAVITY ENVIRONMENT USING DROP TUBE

ABSTRACT

The space environment offers special conditions for materials science and technology due to microgravity. Microgravity is a powerful tool for understanding issues of knowledge allowing to study and understand physical, chemical and biological processes and then emphasize these phenomena when occurs in the Earth's gravity. The solidification process of a metal involves a several variables, such as chemical alloy composition, the pouring temperature of the molten metal, the intensity of convection during the mold filling, the heat exchange between the metal and mold, and cooling rates. In microgravity, the solidification occurs in environment with no convection and containerless. Thus, microgravity experiments enables to understand and improve the solidification process. The aim of this work was to study the microgravity influence in metallic eutectic alloy solidification of Bismuth-Cadmium (BiCd) and Bismuth-Tin (BiSn) using a LAS/INPE´s 3 meters drop tube. As characterization methods, it was used scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction and densitometry to investigate the microstructures and alloys aspects. It was analyzed the heat transfer by conduction theory involved in the process through mathematical models in order to compare to the theoretical and practical results and checking the compatibility between them. The results showed that the BiCd eutectic alloy has a predominantly irregular structure for μg solidified samples and a regular + irregular one for $1g$ samples. For BiSn eutectic alloy, the structures of μg e $1g$ solidified samples proved irregular. The microgravity solidified samples exhibit more homogeneous and uniform aspects than those solidified in Earth's gravity. Probably this happens because of the absence of convective flows and favoring the homogeneous nucleation during μg solidification. Despite the limitations, the heat transfer theoretical analysis proves to be a great indicator of the possible diameters of the droplets that can be obtained at drop tube.

Keywords: Solidification. Eutectic alloys. Microgravity. Drop towers. Conductive heat transfer.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 Atração entre dois corpos. 3
2.2 Canhão imaginário de Newton. 5
2.3 Elevador em diferentes situações. 6
2.4 Diferença entre torre e tubo de queda livre. 7
2.5 Perfil típico de um voo do foguete de sondagem. 9
2.6 Avião em voo parabólico. 11
2.7 Estação Espacial Internacional. 12
2.8 Cristal semicondutor de germânio dopado com gálio, crescido num experimento em foguete de sondagem. 15
2.9 Comparação entre uma chama em gravidade terrestre e em microgravidade. 16
2.10 Comparação entre cristais de insulina crescidos gravidade terrestre e em microgravidade. 17

3.1 Curva de resfriamento típica de um metal puro. 21
3.2 Casos típicos curvas de resfriamento. 23
3.3 Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro. 25
3.4 Evolução da variação total de energia livre (ΔF) com o raio do embrião ou núcleo (r). 26
3.5 Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato θ. 28
3.6 Diagrama esquemático de uma liga eutética. 30
3.7 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Bismuto-Cádmio. 34
3.8 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Bismuto-Estanho. 35

4.1 Fluxograma do procedimento experimental. 37
4.2 Amostra de BiCd eutético dentro da ampola de quartzo. 39
4.3 Foto do tubo de queda livre (*drop tube*) pertencente ao LAS/INPE. . . . 40
4.4 Diagrama esquemático do *drop tube* e seus componentes 41
4.5 Esquema do sistema do forno do tubo de queda livre. 42

5.1 Esquema da queda da amostra no *drop tube*. 47
5.2 Forças atuantes numa esfera durante a solidificação em *drop tube*. 48

6.1 Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no *drop tube* da liga eutética de BiCd. 55

6.2 Imagens obtidas por MEV da liga eutética BiCd das gotículas coletadas no *drop tube*. 56
6.3 Imagens de MEV da liga eutética BiCd da amostra solidificada em $1g$. . 57
6.4 Difração de Raios X da liga eutética BiCd em microgravidade e em $1g$. . 61
6.5 Planos de difração de raios X e picos referência do bismuto e cádmio. . . 62
6.6 Velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiCd. 64
6.7 Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiCd. 66
6.8 Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para a gotícula de $D = 500\ \mu m$ da liga eutética de BiCd. 67
6.9 Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no *drop tube* da liga eutética de BiSn. 68
6.10 Imagens obtidas por MEV da liga eutética BiSn das gotículas coletadas no *drop tube*. 70
6.11 Imagens de MEV da liga eutética BiSn da amostra solidificada em $1g$. . . 71
6.12 Difração de Raios X da liga eutética BiSn em microgravidade e em $1g$. . 74
6.13 Planos de difração de raios X e picos teóricos da liga eutética BiSn. . . . 75
6.14 Velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiSn. 77
6.15 Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiSn. 78

LISTA DE TABELAS

Pág.

3.1 Variação do volume na solidificação de alguns metais 20
3.2 Variação de entropia durante a solidificação de alguns metais 22
3.3 Classificação das ligas eutéticas de acordo com a microestrutura e a correlação com a morfologia de crescimento de cada fase 30
3.4 Composição e temperatura de fusão de ligas eutéticas de baixo ponto de fusão 31
3.5 Pontos eutéticos das ligas BiCd e BiSn. 33

6.1 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da liga eutética BiCd 58
6.2 Composição dos elementos presentes na liga BiCd eutético calculado por densimetria. 59
6.3 Parâmetros de estrutura dos elementos bismuto e cádmio. 60
6.4 Parâmetros para cálculo do perfil de velocidade da liga eutética BiCd. . . 63
6.5 Parâmetros para cálculo da fração solidificada *versus* tempo de queda da liga eutética BiCd. 65
6.6 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) da liga eutética BiSn 72
6.7 Composição dos elementos presentes na liga BiSn eutético calculado por densimetria. 72
6.8 Parâmetros de estrutura dos elementos bismuto e estanho. 73
6.9 Parâmetros para cálculo do perfil de velocidade da liga eutética BiSn. . . 76
6.10 Parâmetros para cálculo da fração solidificada *versus* tempo de queda da liga eutética BiSn. 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEB	–	Agência Espacial Brasileira
BiCd	–	Bismuto-Cádmio
BiSn	–	Bismuto-Estanho
CCC	–	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	–	Cúbico de Face Centrado
DRX	–	Difração de Raios X
EDX	–	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
ESA	–	*European Space Agency*
FAB	–	Força Aérea Brasileira
HC	–	Hexagonal Compacto
IAE	–	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	–	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISS	–	Estação Espacial Internacional
LAS	–	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	–	*National Aeronautics and Space Administration*
PbSn	–	Chumbo-Estanho
ZARM	–	Centro de Tecnologia Espacial Aplicada e Microgravidade

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

a	–	aceleração; tamanho da aresta da célula unitária
A	–	massa atômica; secção transversal; área da esfera
b	–	tamanho da aresta da célula unitária
c	–	tamanho da aresta da célula unitária
C_D	–	coeficiente de arrasto
c_p	–	calor específico
D	–	diâmetro
E	–	energia interna da fase
F	–	força; energia livre
f	–	fração; fração volumétrica
F_D	–	força de arrasto
g	–	aceleração da gravidade ($g = 9,8\ m/s^2$)
G	–	constante gravitacional universal ($6,67.10^{11}\ Nm^2/kg^2$); energia livre de Gibbs
h	–	altura; coeficiente de transferência térmica
H	–	entalpia
k	–	condutividade térmica
L	–	calor latente
m	–	massa
Nu	–	número adimensional de Nusselt
P	–	pressão; força peso
Pr	–	número adimensional de Prandt
Q	–	quantidade de calor
$\dot{Q}$	–	taxa de transferência de calor
r	–	raio
Re	–	número adimensional de Reynolds
S	–	entropia
t	–	tempo
T	–	temperatura
v	–	velocidade
V	–	volume

Letras Gregas

α	–	fase/solução sólida; ângulo entre os eixos adjacentes da célula unitária
β	–	fase/solução sólida; ângulo entre os eixos adjacentes da célula unitária
γ	–	fase/solução sólida; ângulo entre os eixos adjacentes da célula unitária
Δ	–	variação
μ	–	viscosidade dinâmica
μg	–	microgravidade (10^{-6} g)
ν	–	viscosidade cinemática
π	–	constante matemática ($\pi = 3,14159265...$)
θ	–	ângulo de molhamento
ρ	–	densidade; massa específica
σ	–	energia superficial

Sub Índice

0	–	inicial
ap	–	aparente
c	–	crítica(o)
C	–	crítica(o)
f	–	fusão; fluido
F	–	fusão
L	–	fase líquida
S	–	fase sólida; superfície
SL	–	interface sólido/líquido
V	–	vazamento; volume

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Considerações iniciais 1
1.2 Objetivos 2

2 MICROGRAVIDADE 3
2.1 Introdução à Microgravidade 3
2.2 Meios de acesso à microgravidade 7
2.2.1 Torres ou tubos de queda livre 7
2.2.2 Foguetes de sondagem 9
2.2.3 Aviões em voo parabólico 10
2.2.4 Estações Espaciais 12
2.3 Ciência em Microgravidade 12
2.3.1 Ciência dos Materiais 13
2.3.2 Combustão 15
2.3.3 Biotecnologia 16

3 SOLIDIFICAÇÃO 19
3.1 Solidificação de metais 19
3.1.1 Variação do volume na solidificação 19
3.1.2 Temperatura de solidificação 20
3.1.3 Super-resfriamento 23
3.1.4 Nucleação 24
3.2 Ligas eutéticas 29
3.2.1 Ligas eutéticas de Bismuto-Cádmio e Bismuto-Estanho 31

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 37
4.1 Preparação das amostras 37
4.2 Ensaios de queda livre 39
4.3 Obtenção das amostras 1g 42
4.4 Caracterização das amostras 42
4.4.1 Análises Microestruturais 43
4.4.2 Difração de Raios X 43
4.4.3 Densimetria 44

5 ANÁLISE TEÓRICA 47

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES 55

6.1 Liga Bismuto-Cádmio eutético 55

6.1.1 Análises Microestruturais 55

6.1.2 Difração de Raios X 60

6.1.3 Transferência de calor por condução 63

6.2 Liga Bismuto-Estanho eutético 68

6.2.1 Análises Microestruturais 68

6.2.2 Difração de Raios X 73

6.2.3 Transferência de calor por condução 76

7 CONCLUSÕES 79

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 81

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O ambiente espacial oferece oportunidades únicas para a ciência e tecnologia dos materiais por causa da presença da microgravidade e do vácuo. Microgravidade é um ambiente no qual a gravidade aparenta não atuar. Para muitas pessoas, não é de grande estranhes a imagem de um astronauta flutuando na Estação Espacial Internacional (ISS). Sim, o astronauta e tudo que lá se encontra estão em microgravidade, ou seja, aparentemente a gravidade não tem influência sobre seus corpos (HAMACHER et al., 1987; ESA, 2015).

Desde que começou a ser estudada nos primeiros programas espaciais, entre os anos de 1960 e 1970, a microgravidade abriu portas para uma nova perspectiva dos fenômenos que antes eram demasiadamente conhecidos. Como desbravadores de um novo mundo, os cientista se viram perplexos diante da abundância de possibilidades que a microgravidade poderia proporcionar desde as áreas fundamentais, como a física, a química e a biologia, até às mais complexas engenharias. Nesse âmbito multidisciplinar e inovador, engaja-se o não menos importante estudo da transferência de calor. Transferência de calor são os meios pelos quais o calor se movimenta. Na Terra, a transferência de calor ocorre por convecção, condução e radiação. Em microgravidade a convecção térmica não atua, ou seja, diferenças de temperatura causam mudança na densidade do fluido, porém não altera seu fluxo. No espaço, o calor deve ser movido para impedir que algumas seções de um satélite, por exemplo, sofram superaquecimento e outras congelamento. Além disso, existe a questão da reciclagem da água, pois o custo de transporte de massa para a ISS é muito alta. Como resultado, existe uma grande quantidade de pesquisas relacionada com a questão da transferência de calor em ambiente de microgravidade (HAMACHER et al., 1987; ESA, 2015).

A transferência de calor está atrelada com a solidificação dos materiais. O processo de solidificação de um metal envolve uma série de variáveis, como a composição química da liga metálica, a temperatura de vazamento do metal líquido juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde, a troca de calor entre o metal e o molde e as consequentes taxas de resfriamento da peça. Na gravidade normal terrestre, esse conjunto de transferência de calor e massa causará um movimento das espécies envolvidas, ou seja, haverá uma redistribuição de soluto e solvente associada à termodinâmica do sistema que acarretará no arranjo microestrutural do produto solidificado. Essa microestrutura resultante, juntamente com

a distribuição de defeitos e heterogeneidades do material, definirá as características mecânicas e químicas do produto final (GARCIA, 2001).

Além da transferência de calor, a solidificação é influenciada pelo molde, ou seja, pelo recipiente no qual é colocado o metal enquanto líquido. Na microgravidade essa influência do molde não ocorre, pois o metal pode ser solidificado sem um recipiente que o contenha (FAVIER et al., 1987). Portanto, o estudo sobre a influência da microgravidade durante a transformação de um metal do estado líquido para o estado sólido é de suma importância para a compreensão da formação das microestruturas nas ligas metálicas, e consequentemente, nas propriedades finais do produto. Deste modo, experimentos em ambiente de microgravidade possibilita o melhor entendimento, e o posterior aperfeiçoamento na Terra, dos processos de solidificação.

1.2 Objetivos

Este trabalho como objetivo geral estudar a influência da microgravidade na solidificação de ligas metálicas eutéticas de BiCd e BiSn utilizando um tubo vertical de queda livre de 3 metros pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

Como objetivos específicos citam-se:

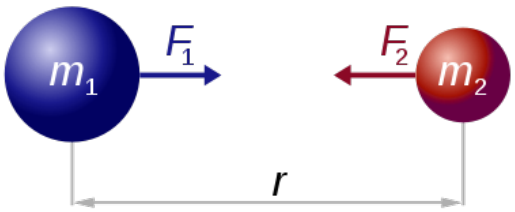
- Produzir as ligas eutéticas de BiCd e BiSn;
- Realizar ensaios de solidificação em *drop tube*;
- Averiguar as microestruturas e aspectos das ligas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e densimetria;
- Analisar a teoria de transferência de calor envolvida no processo através de modelos matemáticos;
- Comparar os resultados teóricos e práticos e verificar a compatibilidade entre eles.

2 MICROGRAVIDADE

2.1 Introdução à Microgravidade

A força gravitacional é a força que nos mantém na superfície da Terra, que mantém a Lua em órbita em torno da Terra e que mantém a Terra em órbita em torno do Sol. Ela se estende por toda a Via Láctea e vai mais longe, pois tenta manter unido todo o universo. O físico inglês Isaac Newton, em 1665, demonstrou que não existe diferença entre a força que mantém a Lua em órbita e força responsável pela queda de uma maça. Newton checou a conclusão de que cada corpo no universo atrai todos os demais, como a Terra que atrai a Lua e as maças. Essa tendência dos corpos se atraírem mutuamente é chamada de gravitação. Para essa força, Newton propôs uma lei denominada "Lei da Gravitação Universal" que profere que quaisquer dois objetos no universo possuem atração gravitacional entre eles (Figura 2.1) que é proporcional ao produto de suas massas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os centros dos objetos, como mostra a Equação 2.1 (ALONSO; FINN, 1972; HALLIDAY, 2009).

Figura 2.1 - Atração entre dois corpos.



Fonte: Adaptado de Alonso e Finn (1972), Halliday (2009).

$$F_1 = F_2 = G\frac{m_1.m_2}{r^2} \tag{2.1}$$

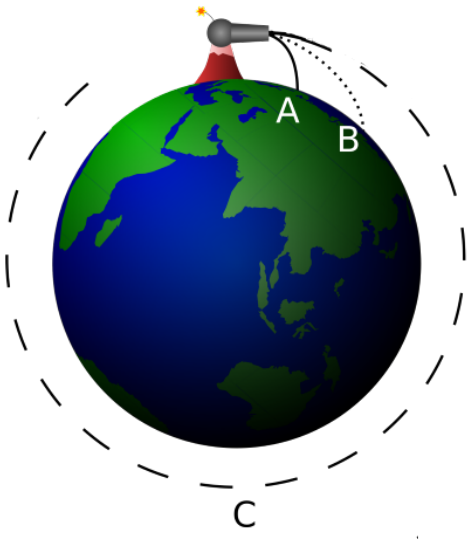
onde F_1 e F_2 são as forças de atração entre os corpos, medidas em newtons; $G = 6,67.10^{-11}\ Nm^2/kg^2$ é a constante gravitacional universal; m_1 e m_2 são as massas dos corpos que se atraem, medidas em quilogramas; e r é a distância entre o centro dos dois corpos, medida em metros.

Uma espaçonave orbitando a uma distância de 400 km da superfície terrestre é equivalente a apenas 6% do raio da Terra. É de conhecimento popular que tanto o astronauta quanto os objetos dentro de uma espaçonave parecem flutuar e que não sofrem ação da gravidade. Porém, de acordo com a lei de Newton, a atração gravitacional nessa distância é 12% menor do que na superfície da Terra e, portanto, a espaçonave e tudo que se encontra lá são influenciados pela gravidade. Esse fenômeno de sensação de falta de peso ocorre porque a espaçonave está num estado de imponderabilidade, ou seja, está em queda livre (NAUMANN R. J.; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).

Num experimento mental de um canhão, Newton propôs a hipótese de que a gravidade era a força-chave para o movimento planetário. Suponhamos um canhão muito poderoso disparando projéteis na vertical, do alto de uma montanha. Sabemos que os projéteis irão atingir o solo após percorrerem uma certa distância, e quanto maior for a velocidade inicial do projétil, maior será a distância atingida. A Figura 2.2 mostra uma sequência de projéteis lançados pelo canhão: no tiro A o projétil possui uma certa velocidade inicial; já no tiro B a velocidade inicial é maior. Newton imaginou que, se um projétil fosse atirado com uma velocidade inicial muito grande, ele iria dar uma volta na Terra antes de atingir o solo, como é mostrado no tiro C. Se isso acontecesse em um local onde não houvesse nenhum tipo de resistência ao movimento, como por exemplo, em um local sem resistência do ar, o projétil não pararia nunca devido à Lei da Inércia, ou seja, ficaria dando voltas pela Terra eternamente. Para um canhão dar um tiro que conseguisse dar uma volta na Terra, como no tiro C, a velocidade inicial da bala teria que ser de aproximadamente 28.000 km/h, e o tempo para dar uma volta completa seria em torno de 1 hora e 25 minutos. Obviamente, na prática isso é impossível ser realizado com um canhão devido à resistência do ar e, também, a bala iria aquecer até queimar, como acontece com os meteoritos que chegam à Terra. Entretanto, um foguete espacial é capaz de lançar objetos a enormes velocidades, fora da atmosfera da Terra. Quando um objeto é lançado com velocidade suficiente para dar uma volta em torno da Terra, dizemos que esse objeto foi colocado em órbita (NAUMANN R. J.; HERRING, 1980; PINTO, 2012).

Uma espaçonave orbitando na volta da Terra está na verdade numa situação parecida com o projétil C lançado pelo canhão na Figura 2.2. Como mencionado anteriormente, a espaçonave e tudo que se encontra dentro dela estão num estado de imponderabilidade, ou seja, estão numa situação de queda livre, onde se tem a sensação de que o corpo não possui peso. Esse ambiente onde a gravidade aparenta não atuar é chamado de microgravidade (HAMACHER et al., 1987).

Figura 2.2 - Canhão imaginário de Newton.

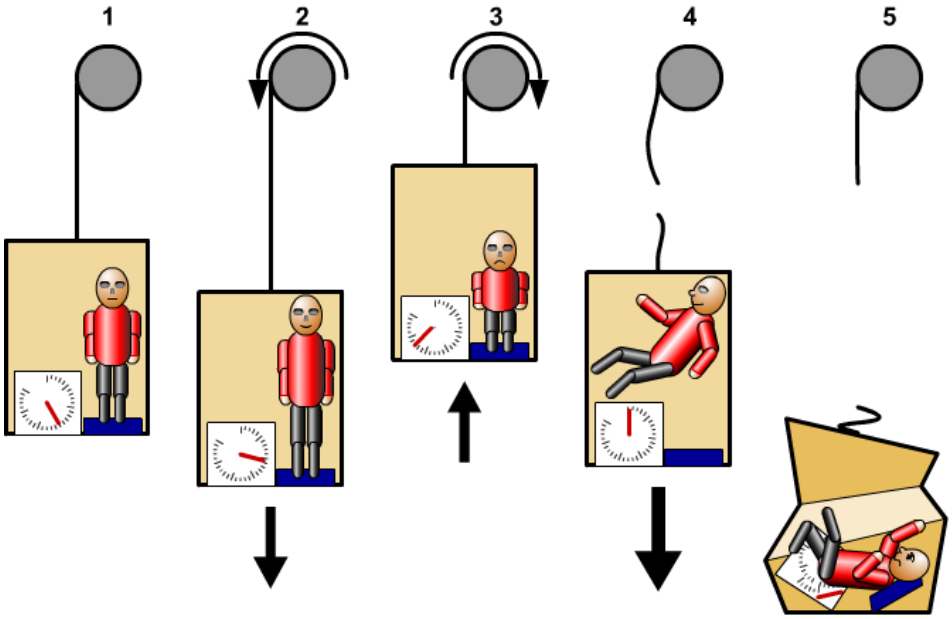


Fonte: Adaptado de Alonso e Finn (1972), Halliday (2009).

A explicação física para a equivalência entre a falta de peso e a queda livre é o exemplo do elevador, na qual um homem está sobre uma balança convencional dentro de um elevador, como mostra a Figura 2.3.

Se o elevador estiver parado ou em movimento a uma velocidade constante (situação 1), o passageiro irá registrar seu peso exatamente como é em terra firme. Na verdade, desde que não haja janelas, o passageiro não será capaz de identificar se ele está no chão ou não. Se a aceleração é para baixo (situação 2: no começo de uma viagem para baixo ou no fim de uma viagem para cima) então a reação entre o passageiro e o piso do elevador é reduzida. Como resultado, o passageiro se sente um pouco mais leve, mas o efeito é bem pequeno. Por outro lado, se a aceleração do elevador é para cima (situação 3: no começo de uma viagem para cima ou no final de uma viagem para baixo) então a reação entre o piso e passageiro é aumentada e o passageiro se sente mais pesado. Neste caso, os efeitos locais da gravidade foram aumentados. Se desativarmos todos os dispositivos de segurança e cortarmos o cabo (situação 4) então o elevador e tudo que está nele estarão em queda livre. Enquanto que a resistência não se torna importante neste caso, o passageiro terá uma experiência de microgravidade total até o elevador atingir o solo (situação 5) (NAUMANN R. J.; HERRING, 1980; ESA, 2015).

Figura 2.3 - Elevador em diferentes situações.



(1) elevador parado; (2) no começo de uma viagem para baixo; (3) no começo de uma viagem para cima; (4) elevador em queda livre; e (5) ao atingir o solo

Fonte: ESA (2015).

Esse exemplo é importante para entendermos a Teoria Geral da Relatividade, postulada por Albert Einstein. Ele afirmou que, desde que o volume que estamos lidando seja relativamente pequeno, não haveria maneira de distinguir entre um foguete em repouso sobre uma plataforma de lançamento e o mesmo foguete voando entre as estrelas, com os motores ligados, acelerando a $1g$ (9,8 m/s^2) Da mesma maneira, um astronauta não distinguiria se estivesse dentro de uma espaçonave no espaço profundo, longe da influência gravitacional de qualquer planeta, estrela ou galáxia, ou caindo em direção à Terra a 9,8 m/s^2, pois o astronauta e a espaçonave seriam acelerados na mesma proporção e, dessa forma, o astronauta não experimentaria qualquer compressão, supondo falsamente que a gravidade não age sobre ele (NAUMANN R. J.; HERRING, 1980; ESA, 2015).

Em suma, podemos remover os efeitos da gravidade sobre um objeto colocando-o em queda livre ou recriando condições de queda livre.

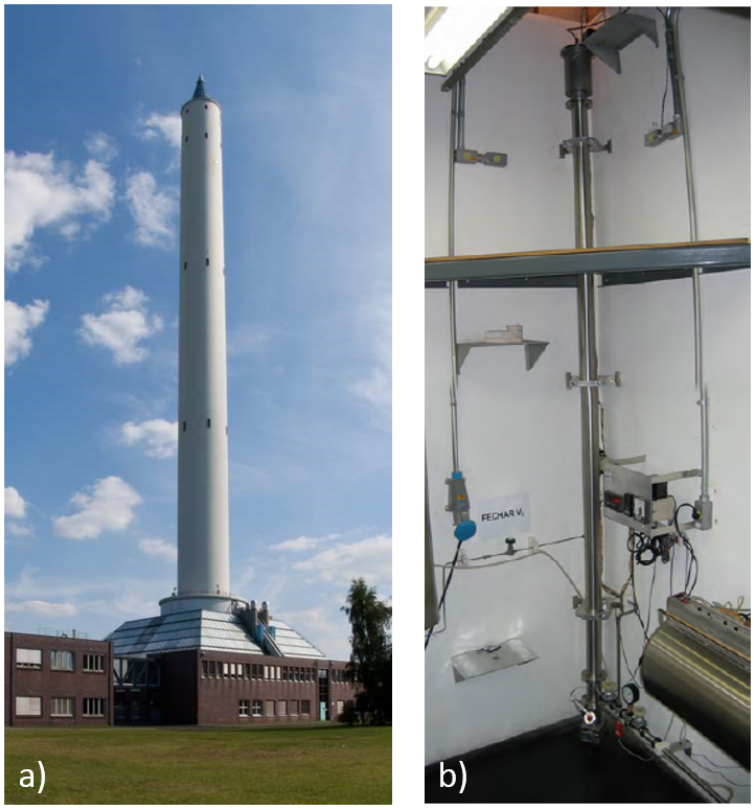
2.2 Meios de acesso à microgravidade

Os meios de acesso à ambiente de microgravidade envolvem torres verticais de queda livre, voos parabólicos em aviões, queda livre a partir de balões, plataformas em voos sub-orbitais, plataformas orbitais recuperáveis, ônibus espaciais e estações orbitais. A seguir, será apresentado os meios mais comuns de acesso à microgravidade e aqueles que estão disponíveis no Brasil.

2.2.1 Torres ou tubos de queda livre

Torres e tubos de queda livre são construções verticais que permitem a simulação da microgravidade na Terra através da queda de experimentos de uma determinada altura. A Figura 2.4 mostra a diferença entre esses equipamentos.

Figura 2.4 - Diferença entre torre e tubo de queda livre.



a) Torre de queda livre na Alemanha com 146 m de altura; b) Tubo de queda livre pertencente ao LAS/INPE com 3 metro de altura.

Fonte: Adaptado de Toledo (2013).

As torres variam de 20 a 150 metros e todo o conjunto do experimento está sujeito a queda e, geralmente possuem mecanismos para compensar a resistência do ar ou são mantidas em vácuo. Os tubos, por sua vez, possuem de 3 a 100 metros e somente a amostra está sujeita a queda livre. São mantidos em vácuo ou em atmosfera controlada (HAMACHER et al., 1987; NAUMANN R. J.; HERRING, 1980). As características das torres e tubos de queda livre em relação aos outros meio de acesso à microgravidade, são:

- O tempo entre as realizações de um experimento é curto;
- Produz-se um excelente padrão de microgravidade;
- O tempo de resposta é rápido, sendo assim, várias quedas do experimento podem ser feitas em apenas alguns dias;
- Existem requisitos mínimos de segurança;
- O custo é baixo quando comparado com outras plataformas de microgravidade.

A NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), nos Estados Unidos, possui diversas torres e tubos de queda livre para pesquisas. O Centro de Voos Espaciais Marshall (*Marshall Space Flight Center*), na NASA, possui uma torre com 89 m de altura que proporciona 4,3 segundos de queda livre e a massa máxima da carga para o teste é de 200 kg. Tubos de queda livre também são utilizados para verificar a solidificação de amostras em ambiente de microgravidade. Um deles possui 100 m de comprimento com 25 cm de diâmetro interno e fornece 4,6 segundos de queda livre (HAMACHER et al., 1987).

Na Europa, a maior torre é a ZARM (*Zentrum für angewandte Raumfahrttechnologie und Mikrogravitation* ou Centro de Tecnologia Espacial Aplicada e Microgravidade) na universidade de Bremen, na Alemanha. A torre tem 146 m de altura com espaço para uma queda de 120 m. Os experimentos são acomodados num cilindro de 1,7 m de altura e 600 mm de diâmetro, e a torre possui sistema de vácuo e de desaceleração no final da queda (ESA, 2015).

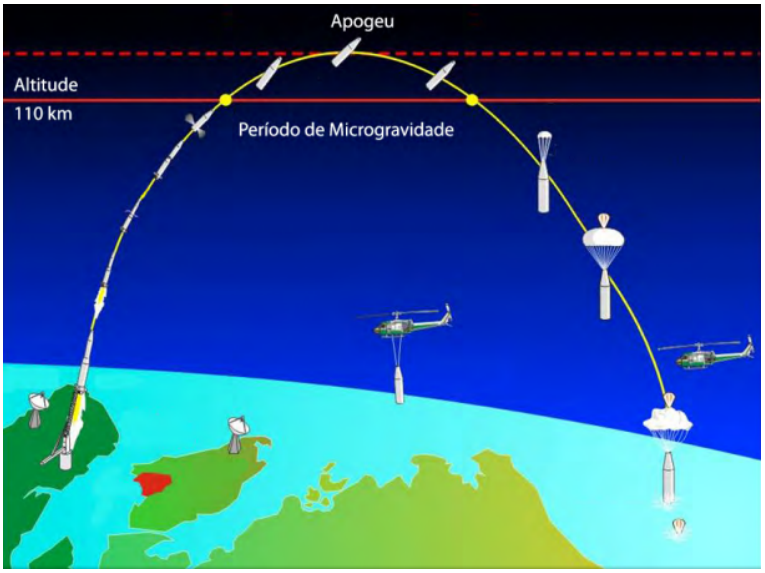
No Brasil, o Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE, possui um tubo de queda livre de 3 m de altura e 80 mm de diâmetro que proporciona aproximadamente 1 segundo de queda livre. O tubo é utilizado para pesquisa de materiais

solidificados em ambiente de microgravidade (AN et al., 2007; TOLEDO, 2009; TOLEDO et al., 2010; TOLEDO et al., 2012 A; TOLEDO, 2013; TOLEDO et al., 2014).

2.2.2 Foguetes de sondagem

Foguetes de sondagem são veículos utilizados para realizar experimentos e efetuar medições em voo parabólico sub-orbital. Os foguetes são divididos em duas partes: carga útil e motor movido a combustão sólida. Na Figura 2.5 é mostrado um perfil de um voo de um foguete de sondagem. Durante a fase ascendente, o foguete é estabilizado por uma rotação no eixo longitudinal (movimento *spin*). Depois da separação do motor, atinge-se a fase de inércia (sem movimento *spin*). Numa altitude de aproximadamente 100 km, onde as forças aerodinâmicas são suficientemente baixas, a aceleração residual é menor que 10^{-4} g. A duração da microgravidade é de 4 a 7 minutos, dependendo do projeto. Durante a reentrada na atmosfera, a aceleração aumenta gradualmente e, numa altitude de aproximadamente 5 km, os paraquedas são abertos para o retorno da carga útil sem dano mecânico. A aceleração máxima pode atingir 12 g durante a decolagem e 30 g durante a fase de reentrada (HAMACHER et al., 1987; TOLEDO, 2013).

Figura 2.5 - Perfil típico de um voo do foguete de sondagem.



Fonte: Adaptado de Correa et al. (2005).

Foguetes de sondagem oferecem uma boa comparação, em nível de microgravidade, em relação a um sistema orbital tripulado como estações espaciais. As características desses veículos sub-orbitais são:

- Tempo de duração razoável (4 a 7 minutos);
- Produz-se um bom padrão de microgravidade (10^{-4} g);
- Bom custo-benefício para preparar e desenvolver projetos que serão utilizados em laboratórios orbitais;
- Requisitos de segurança menores do que aqueles para as missões espaciais.

Financiado pela Agência Espacial Brasileira (AEB), em 2002 foi lançado o primeiro foguete de sondagem brasileiro, denominado VS-30, fabricado e montado pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) com oito experimentos pré-selecionado. Porém, uma falha na abertura do paraquedas resultou na perda da carga útil no mar. Utilizando foguete aperfeiçoado, denominado VSB-30, um segundo voo foi lançado em 2007, que também não se obteve sucesso na recuperação da carga útil. Em 2010, utilizando o VSB-30, foi realizado um voo parabólico sub-orbital bem sucedido com recuperação da carga útil por helicópteros da Força Aérea Brasileira (AN et al., 2011; AN et al., 2012; TOLEDO, 2013).

2.2.3 Aviões em voo parabólico

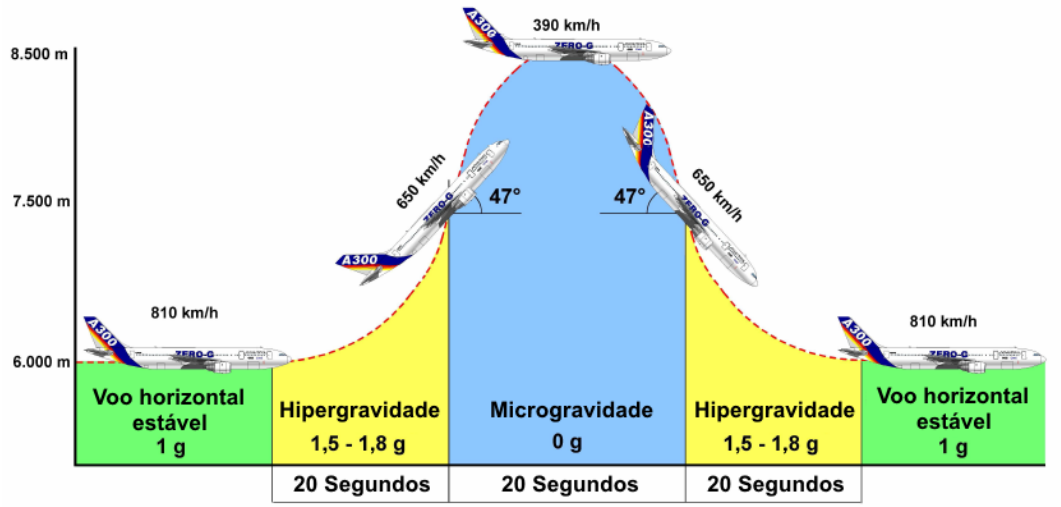
Experimentos com aeroplanos em trajetórias parabólicas podem ser usados para promover curtos períodos de queda livre (aproximadamente 20 segundos). A maior vantagem desse método é o acesso do experimentador com o experimento e o número de parábolas que podem ser realizadas durante um único voo. A Figura 2.6 mostra um típico voo de avião em trajetória parabólica. O curto período de microgravidade pode ser atingido em cada manobra e normalmente é realizada uma série de até 40 parábolas durante um voo de 2 a 3 horas (HAMACHER et al., 1987).

A qualidade da microgravidade obtida em voos parabólicos não é tão boa como em torres de queda livre, sendo em torno de apenas 10^{-2} g. Entretanto:

- O tempo entre as realizações de um experimento é curto;
- A duração das parábolas é mais longa (20 segundos);
- O início e fim de uma parábola são relativamente suave ($1,8g$);

- Experiências muito maiores podem ser acomodadas;
- Pesquisadores podem voar com seus experimentos e interagir com eles enquanto estiver em execução.
- Os seres humanos podem ser parte do experimento (vital para experimentos de fisiologia humana).
- O custo das experiências de microgravidade utilizando aviões em voo parabólico ainda é relativamente baixo.

Figura 2.6 - Avião em voo parabólico.



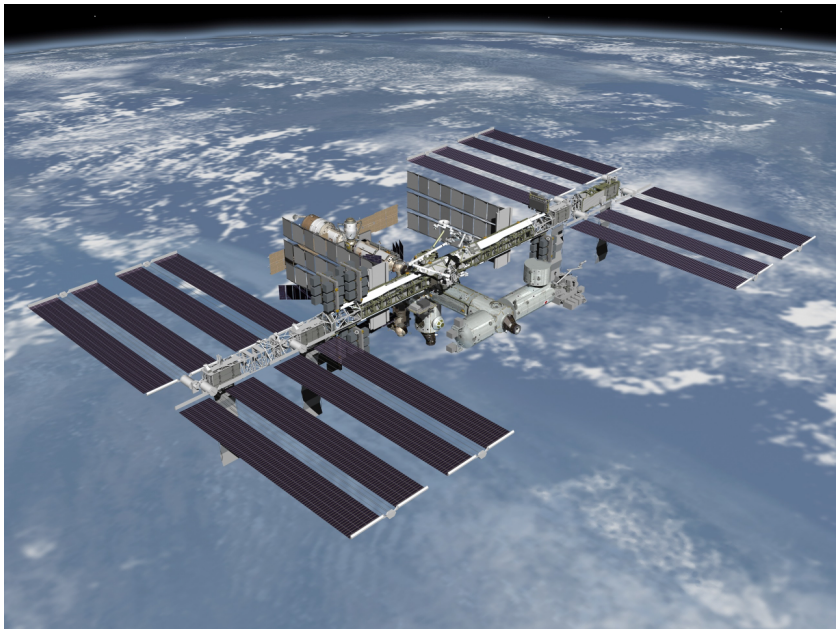
Fonte: Adaptado de ESA (2015).

O avião KC-135 foi utilizado por vários anos na NASA, realizando voos parabólicos para treinamento de astronautas e para experimentos científicos em microgravidade. A agência americana oferece atualmente oportunidades de voo no Boeing 727-200F operado pela "Zero G Corp." (NASA, 2009). A plataforma de voo parabólico da ESA é um *Airbus* A300 especialmente modificado. Chamado de "Zero G", o Airbus realiza uma série de saltos parabólicos com até 40 pesquisadores e seus experimentos a bordo. O "A300 Zero G" é o maior avião que voa em parábolas do mundo e cada voo é considerado um voo de teste e em cada um deles embarcam cinco pilotos de teste qualificados, dos quais três são necessários para fazer uma parábola, cada um controlando um eixo separado da aeronave (ESA, 2015).

2.2.4 Estações Espaciais

Os satélites, ônibus e estações espaciais estão em órbita terrestre, ou seja, estão caindo continuamente em torno da Terra numa altitude entre 200 a 450 km. Nesse estado de imponderabilidade, é possível atingir um ambiente de microgravidade de alto nível (10^{-6} g). A diferença entre esses veículos espaciais são o tempo de experiência em microgravidade e se os voos são tripulados ou não.

Figura 2.7 - Estação Espacial Internacional.



Fonte: NASA (2013)

2.3 Ciência em Microgravidade

A ciência realizada no espaço não é somente para o benefício de missões espaciais, pois muitos pesquisadores das indústrias acreditam que a microgravidade é inestimável na resolução de problemas terrestres. Dessa maneira, a microgravidade constitui uma ferramenta poderosa para o melhor entendimento de questões fundamentais do conhecimento, permitindo otimizar e melhorar processos físicos, químicos e biológicos que são importantes na ciência, engenharia e medicina. Essa seção apresenta apenas uma pequena fração da gama de áreas de investigação que é realizado em ciência espacial, bem como alguns exemplos de pesquisas para aplicações terrestres e espaciais (ESA, 2015; TOLEDO, 2013).

2.3.1 Ciência dos Materiais

A ciência de materiais no espaço abrange uma enorme variedade de diferentes projetos de pesquisa e experimentos e, mesmo que essas pesquisas espaciais tenham uma base industrial, ainda não existe a intenção de proceder uma fabricação industrial no espaço, pois os custos seriam elevadíssimos (ESA, 2015).

Solidificação

Os metais são policristalinos em sua maioria e as propriedades finais de um produto metálico depende do tamanho, forma e arranjo dos cristais que compõem o material sólido, isto é, da sua microestrutura. Existem diferentes tipos de cristais num metal, como o colunar e o equiaxial. Um dos problemas principais para os cientistas de materiais é a dificuldade de prever quando, num processo de solidificação, irá ocorrer um tipo ou outro. Além disso, durante a solidificação gradual de uma liga, existem diferenças de temperatura e densidade dos metais que conduzem correntes de convecção que prejudicam os projetos dos pesquisadores, tornando extremamente difícil verificar se modelos desenvolvidos estão em concordância com a realidade experimental (ESA, 2015).

Na microgravidade não ocorre convecção e todo o processo de solidificação se torna muito mais simples. Também é possível introduzir quantidades controladas de convecção usando movimento de rotações ou campos magnéticos alternados. Com base nessas informações, os cientistas materiais podem estudar e compreender de melhor forma a solidificação e, então, dar ênfase para o processo quando ocorre na gravidade terrestre (ESA, 2015).

Propriedades Termofísicas

Para produzir um produto de alta qualidade de uma maneira confiável é necessário conhecer muitas das propriedades termofísicas dos materiais que o constituem, como ponto de fusão, calor latente de fusão, coeficiente de expansão térmica, viscosidade e tensão superficial. Muitas dessas informações são requeridas num intervalo de temperatura próxima ao ponto de fusão do material. A viscosidade, por exemplo, determina a facilidade com que o metal fundido flui para o molde e a tensão superficial determina se bolhas minúsculas de gás presas podem escapar antes que o metal solidifique (ESA, 2015).

Uma vez que muitos materiais em desenvolvimento são altamente reativos no seu estado líquido, as medições precisas de suas propriedades apenas podem ser feitas em ambiente de microgravidade com uma gotícula do material suspenso em um campo magnético, pois, de outra forma, reagiriam com o molde ou cadinho que estiverem contidos (ESA, 2015).

Semicondutores

Os semicondutores são primordiais na indústria eletrônica e na confecção de seus componentes eletrônicos tais como diodos, transístores e outros de diversos graus de complexidade tecnológica, como microprocessadores e nanocircuitos (CALLISTER, 2007). Porém existem alguns problemas relacionados à fabricação desses semicondutores, como a obtenção de uma distribuição uniforme de dopantes, pois bastam apenas algumas partes por bilhão desses átomos para alterar drasticamente as propriedades elétricas do material. Portanto, para a obtenção de um dispositivo de alto desempenho é necessário uma distribuição uniforme dos dopantes. No entanto, efeitos de convecção, tornam esses materiais não uniformes, prejudicando sua resposta elétrica. Vários métodos são testados nos laboratórios para controlar e minimizar a convecção, sem eliminá-la inteiramente. A convecção pode ser causada por gradientes de concentração (diferença de densidade dos elementos) e gradientes térmicos, tanto axiais como radiais (AEB, 2008; TOLEDO, 2013).

A mistura homogênea causada pela ausência de convecção auxilia na eliminação de defeitos estruturais no cristal semicondutor, como a formação de estrias e discordâncias, tanto na liga quanto no cristal dopado. A Figura 2.8 mostra a seção de um corte longitudinal de um cristal semicondutor de germânio dopado com gálio, crescido num experimento em foguete de sondagem. A parte esquerda do cristal, que foi solidificada sob influência gravitacional, mostra variações na concentração de gálio, evidenciadas pelos estriamentos aleatórios. A parte direita do cristal, crescida em condições de microgravidade, indica a ausência de convecção induzida pela aceleração da gravidade, permitindo uma mistura homogênea ao longo de todo processo de solidificação do líquido. Os riscos na região de μg são intencionais, utilizados para marcar a velocidade do crescimento (AEB, 2008; HURLE et al., 1987; TOLEDO, 2013).

Figura 2.8 - Cristal semicondutor de germânio dopado com gálio, crescido num experimento em foguete de sondagem.

Esquerda: parte com estrias, crescido sob aceleração durante a decolagem do foguete; Direita: parte sem estrias, crescido em μg.

Fonte: AEB (2008)

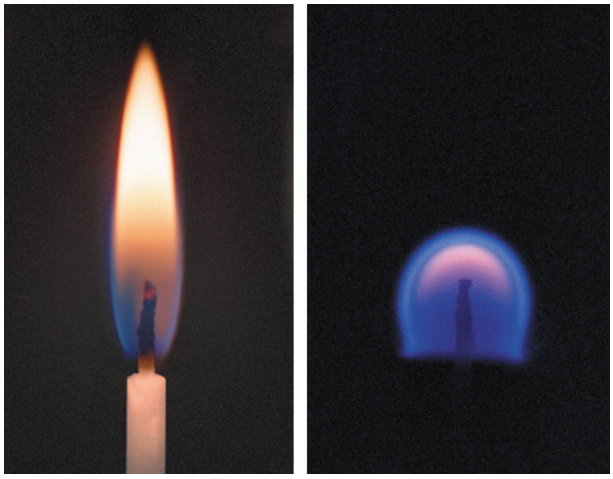
2.3.2 Combustão

Combustão é a reação química autossustentável que libera uma considerável quantidade de calor. Para que ela aconteça é necessária a existência de três fatores: combustível, oxidante e ignição. A Figura 2.9 mostra uma comparação entre uma chama de uma vela em gravidade terrestre e em microgravidade. A chama queimando em microgravidade tem um comportamento diferente, pois nesse ambiente não existem fluxos convectivos para transportar para o topo da vela os produtos da combustão formados na base, que são mais quentes e, consequentemente menos densos, como dióxido de carbono, fuligem e vapor de água. Também não precipita para a base os elementos mais frios e, consequentemente, mais densos, como o oxigênio. Em microgravidade o transporte dos produtos da combustão e dos oxidantes ocorrem de forma muita mais lenta, através de processos de difusão molecular. O resultado é uma queima mais lenta, com a chama exibindo um formato mais esférico do que na Terra (NAUMANN R. J.; HERRING, 1980; TOLEDO, 2013).

O estudo da combustão em microgravidade é fundamental para engenheiros e cientistas especializados em motores de foguetes e segurança de veículos espaciais tripulados. É também de grande interesse para os engenheiros na Terra que desenvolvem, por exemplo, motores de combustão limpa e injetores de combustível mais eficazes. O motivo é que nos modelos analisados a partir de medições terrestres é preciso lidar com perturbações produzidas pela gravidade, dificultando a separação dos efeitos da combustão e da gravidade. Porém, se esses efeitos são estudados a partir de situações mais simples, separando-os e depois combinando-os novamente,

poderá facilitar o desenvolvimento e utilização dos modelos de combustão (ESA, 2015).

Figura 2.9 - Comparação entre uma chama em gravidade terrestre e em microgravidade.



Chama em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita).

Fonte: ESA (2015)

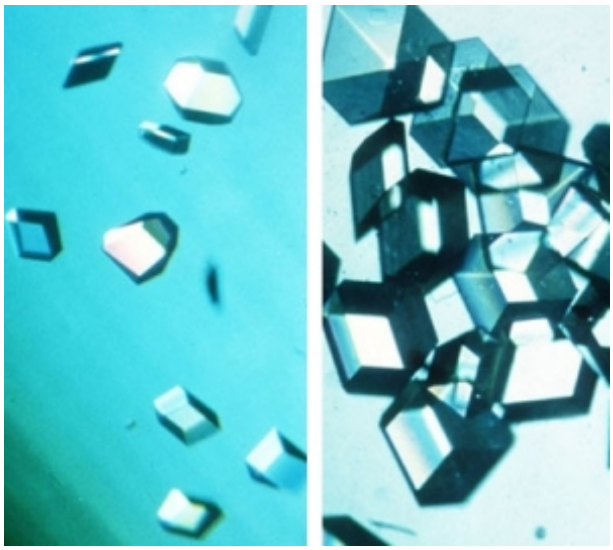
2.3.3 Biotecnologia

A biotecnologia envolve a pesquisa, manipulação e produção de moléculas biológicas, tecidos e organismos vivos. Ela tem se beneficiado do ambiente de microgravidade para crescer cristais de proteína, células e tecidos. As proteínas consistem de milhares de átomos fracamente ligados para formar grandes moléculas, e o corpo humano possui mais de 100.000 diferentes tipos de proteínas vitais à vida. Da mesma forma, os vírus, por exemplo, também possuem proteínas essenciais a sua atividade. O objetivo é então determinar a estrutura das proteínas e, partir dai, projetar drogas que interfiram em sua atividade. A determinação da estrutura dos cristais de proteína é geralmente feita por difração de raios X, que requer cristais relativamente grandes, homogêneos e livres de defeitos. No entanto, a gravidade terrestre dificulta o processo de crescimento deste cristais, devido a efeitos dos fluxos convectivos (produzidos pela diferença de densidade causada pela diferença de temperatura entre regiões da solução), e da sedimentação (separação de materiais de diferentes densidades), que inibem o seu crescimento. Em microgravidade os fluxos convectivos são muito reduzidos, e os cristais crescem numa solução muito mais estável. Da mesma forma, a ausência de sedimentação não permite que os cristais afundem e sejam afetados

por outros cristais que estão iniciando seu crescimento na mesma solução. Assim é possível obter cristais com qualidade e tamanho para terem sua estrutura analisada (AEB, 2008; TOLEDO, 2013).

Na Figura 2.10, cristais de insulina crescidos em microgravidade (foto à direita) apresentam-se maiores e mais bem estruturados do que aqueles da mesma proteína crescidos na Terra (foto à esquerda), que resulta em cristais menores e não tão bem ordenados. Com os cristais de insulina crescidos no espaço é possível um estudo cristalográfico muito mais apurado para determinação de sua forma e função, importantes para o tratamento da diabetes (AEB, 2008; TOLEDO, 2013).

Figura 2.10 - Comparação entre cristais de insulina crescidos gravidade terrestre e em microgravidade.



Cristais de insulina crescidos em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita).

Fonte: AEB (2008)

3 SOLIDIFICAÇÃO

3.1 Solidificação de metais

A maioria dos produtos metálicos, em algum estágio de sua fabricação, passam pela transformação do estado líquido para o estado sólido, exceto aqueles fabricados por processos de eletrodeposição e de metalurgia do pó. A estrutura formada após a solidificação determina as propriedades dos produtos finais, não somente no caso de produtos utilizados no seu estado bruto de fusão, mas também quando estes produtos são posteriormente trabalhados por processos mecânicos para a produção de barras, chapas, fios, etc. Deve-se lançar luz sobre os mecanismos de solidificação de metais para descobrir as técnicas que controlam o tamanho e a forma de grãos e, consequentemente, as propriedades do material fundido (OHNO, 1988; GARCIA, 2001).

Para a discussão do fenômeno de solidificação dos metais é necessário conhecer as diferenças entre sólidos e líquidos. A principal diferença entre os dois estados é a variação da fluidez. A fluidez é determinada pela taxa de deformação de um corpo em resposta a uma força estática de cisalhamento. Quando expressa em "viscosidade", a diferença entre os dois estados pode chegar à ordem de grandeza de 1000. A diferença entre as propriedades de sólidos e líquidos que dependem da estrutura da fase também aparecem na difusividade. A difusividade no líquido é muito maior do que no sólido (OHNO, 1988; CHALMERS, 1964).

Estruturalmente, os átomos dos sólidos estão arranjados numa ordem de longo alcance mas, em contraste com o movimento dos átomos do líquido, podem, geralmente, vibrar apenas em torno de um posição fixa. Em outras palavras, a energia cinética dos átomos do líquido é maior que a do sólido e o movimento atômico é tão rápido que esses átomos não podem ser fixados num ponto qualquer da rede. Fixar os átomos que se movimentam violentamente e arranjá-los numa ordem de longo alcance é o objetivo da solidificação (OHNO, 1988).

3.1.1 Variação do volume na solidificação

A maioria dos metais passa por uma mudança de volume durante a transformação de líquido para sólido. Contudo, esta variação é aproximadamente menor que 6% na maioria dos metais, como mostra a Tabela 3.1 (OHNO, 1988).

Tabela 3.1 - Variação do volume na solidificação de alguns metais

Metal	ΔV (%)	**Metal**	ΔV (%)
Alumínio	6,0	Ferro	3,0
Ouro	5,1	Estanho	2,3
Zinco	4,2	Antimônio	– 0,95
Cobre	4,15	Gálio	– 3,2
Magnésio	4,1	Bismuto	– 3,35
Cádmio	4,0	Germânio	– 5,0

Fonte: Adaptado de Ohno (1988)

Alguns metais se expandem durante a solidificação (valores negativos), como é o caso do bismuto. De acordo com Bunton e Weintroub (1969), isso ocorre devido ao comportamento anisotrópico desses metais. No caso do bismuto e antimônio, as átomos na rede são dispostos em camadas em que cada átomo está ligado a três vizinhos fazendo praticamente um ângulo reto uns com os outros, mas de tal maneira a que se aproximem ângulos tetraédricos. As camadas estão empilhadas um em cima das outras de modo que cada átomo tem também três vizinhos na camada acima ou abaixo. As ligações entre o átomo e seus três vizinhos dentro de uma camada são semelhantes em caráter de ligações covalentes, ou seja, ligações bastante fortes, enquanto que as camadas são mantidas juntas por forças do tipo van der Waals, ou seja, bastante fracos. Devido à diferença na força dos tipos de ligação, a rigidez elástica dentro das camadas é muito maior do que na direção perpendicular às camadas, ou seja, o eixo trigonal, e essa anisotropia têm uma importante influência sobre as propriedades do cristal, como o coeficiente de expansão, onde os átomos vibram de forma diferente em cada direção.

3.1.2 Temperatura de solidificação

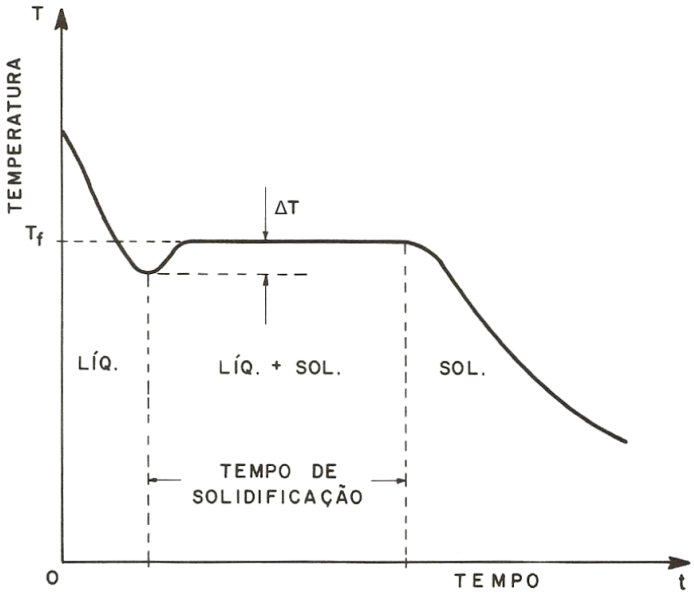
Se a temperatura de um metal puro for medida constantemente durante o tempo em este passa do estado líquido para sólido, obtém-se uma curva similar à da Figura 3.1.

Observa-se que em certo momento a temperatura mantem-se constante (reta paralela ao eixo x). Nesse ponto de temperatura, característico do metal, é chamado de temperatura de solidificação, e o calor latente liberado durante o processo, mantem a temperatura constante durante a transformação do líquido em sólido. Portanto, a temperatura de solidificação é definida como a temperatura em que a energia livre da fase sólida se iguala à do líquido (CHALMERS, 1964; GARCIA, 2001), ou:

$$G_L = G_S \tag{3.1}$$

onde G_L é a energia livre de Gibbs do líquido e G_S a do sólido.

Figura 3.1 - Curva de resfriamento típica de um metal puro.



Fonte: Garcia (2001).

A energia livre de Gibbs G é definida pela relação:

$$G = E + PV - TS = H - TS \tag{3.2}$$

onde: E é a energia interna da fase, P é a pressão, V é o volume, T é a temperatura absoluta, S é a entropia (medida da desordem de uma fase), e H é a entalpia. Sabendo-se que a energia livre do líquido se iguala à do sólido na temperatura de solidificação, ou seja, substituindo a Equação 3.2 na Equação 3.1, temos:

$$H_L - T_L S_L = H_S - T_S S_S \tag{3.3}$$

Na temperatura de solidificação, $T_L = T_S$, então:

$$L = H_L - H_S = T_S(S_L - S_S) = T_S(\Delta S) \tag{3.4}$$

onde L é o calor latente de solidificação que é liberado durante a transformação do estado líquido para o sólido. O calor latente varia desde um valor em torno de 500 cal/mol para metais com ligações fracas, como os metais alcalinos, até 5000 cal/mol para metais com ligações fortes, como o tungstênio. Em outras palavras, quanto maior a força de ligação entre os átomos de um metal, maior será a energia (calor) necessária para fundí-lo (OHNO, 1988).

Rearranjando a Equação 3.4 em função da entropia:

$$\Delta S = \frac{L}{T_S} \tag{3.5}$$

A Equação 3.5 mostra que a variação em ordenação que ocorre pela transformação de um líquido em sólido pode ser quantificada pela relação entre o calor latente e a temperatura de fusão. A variação da entropia, ΔS, para os metais é relativamente pequena, de 2 a 5 $cal.grau^{-1}.g.at^{-1}$, como mostra a Tabela 3.2. Isso significa que quando um metal líquido se solidifica, a variação em entropia não deve ser fortemente dependente da estrutura do sólido por ocasião da transformação líquido/sólido.

Tabela 3.2 - Variação de entropia durante a solidificação de alguns metais

Estrutura	Metal	T_S (K)	L $(cal.(g.at)^{-1})$	ΔS $(cal.grau^{-1}.g.at^{-1})$
CCC	Al	933	2500	2,7
	Cu	1356	3100	2,3
	Pb	600	1150	1,9
CFC	Cr	2163	4600	2,1
	K	336	570	1,7
	Na	371	630	2,0
HC	Mg	923	2100	2,3
	Zn	692	1740	2,5

Fonte: Adaptado de Ohno (1988)

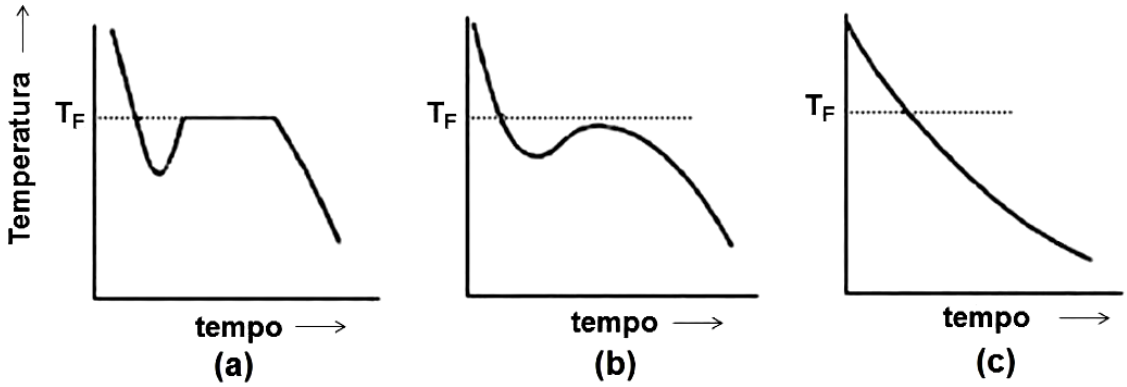
3.1.3 Super-resfriamento

Na Figura 3.1 pode-se observar que a temperatura do líquido cai continuamente abaixo da temperatura normal de solidificação e se eleva rapidamente até esse ponto. Essa diferença de temperatura (ΔT da Figura 3.1) é chamada de super-resfriamento. Isso ocorre devido a liberação do calor latente necessária para a nucleação de embriões da fase sólida em meio à fase líquida durante o resfriamento. De acordo com Garcia (2001), super-resfriamento é a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de transformação, ou seja,

$$\Delta T = T_V - T_f \tag{3.6}$$

onde: ΔT é o super-resfriamento, T_V é a temperatura de vazamento e T_f é a temperatura de fusão.

Figura 3.2 - Casos típicos curvas de resfriamento.



(a) elemento puro com super-resfriamento nítido; (b) mesma situação anterior sem retorno ao ponto de fusão; e (c) sólido amorfo.

Fonte: Garcia (2001).

Na Figura 3.2 apresenta casos típicos de super-resfriamento. No caso (a) mostra a transformação de um metal puro com super-resfriamento nítido. No caso (b) a quantidade do líquido analisado é pequena e o calor latente liberado não é suficiente para elevar a temperatura do líquido super-resfriado até a temperatura de solidificação em equilíbrio. O caso (c) é um exemplo de materiais que não formam sólido

cristalino, mas se solidificam na forma de um sólido amorfo, como os vidros (OHNO, 1988; GARCIA, 2001).

Na prática comercial, a nucleação de metais e ligas ocorre com super-resfriamentos menores que 10 °C. Porém, quando uma amostra de um metal é subdividida em gotas muito pequenas, muitas dessas gotas podem ser submetidas a super-resfriamentos elevados (OHNO, 1988).

Segundo Favier et al. (1987), quanto maior for o super-resfriamento, maior será a taxa de nucleação. Além disso, o grau de super-resfriamento depende de uma série de fatores como:

- Viscosidade inicial do líquido e sua dependência com a temperatura;
- Relação da temperatura e a diferença de energia livre entre o super-resfriamento líquido e a fase cristalina;
- Energia interfacial entre o líquido e o sólido;
- A densidade volumétrica;
- A eficiência da nucleação heterogênea;
- Taxas de resfriamento externas imposta ao sistema.

Os primeiros quatro fatores são intrínsecos ao metal ou liga, enquanto que os últimos dois são parâmetros do processo.

3.1.4 Nucleação

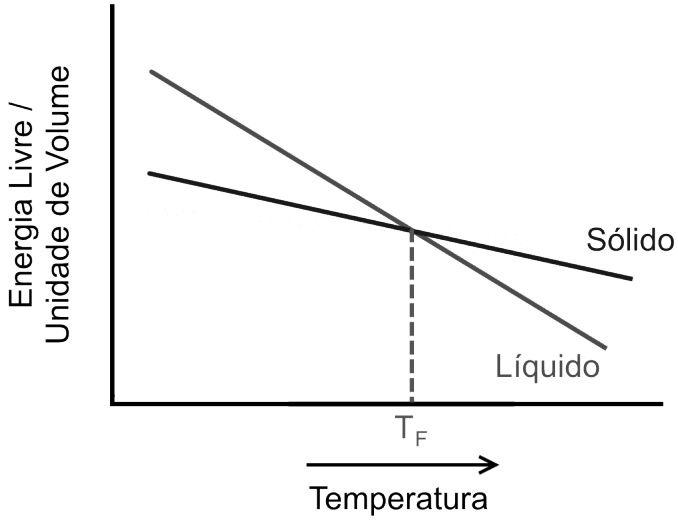
Nucleação é a formação de uma fase a partir de outra em posições específicas e caracterizada por contornos bem definidos entre os meios. A solidificação dos metais ocorre por um processo de nucleação e crescimento, no qual primeiramente ocorre a nucleação, que envolve a formação de partículas sólidas envolvidas pelo material líquido e, então, pela adição de mais átomos, cresce formando grãos ou cristais (OHNO, 1988; GARCIA, 2001).

Nucleação homogênea

Nucleação homogênea é quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo. Do ponto de vista termodinâmico, existe uma única temperatura (T_F) na qual uma substância no estado

sólido pode coexistir com essa mesma substância no estado líquido, onde as energias das duas fases são iguais, como mostra a Figura 3.3. Acima de T_F a fase líquida é mais estável (menor energia livre) e, da mesma forma, abaixo de T_F o sólido é mais estável (OHNO, 1988; GARCIA, 2001).

Figura 3.3 - Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro.



Fonte: Adaptado de Garcia (2001).

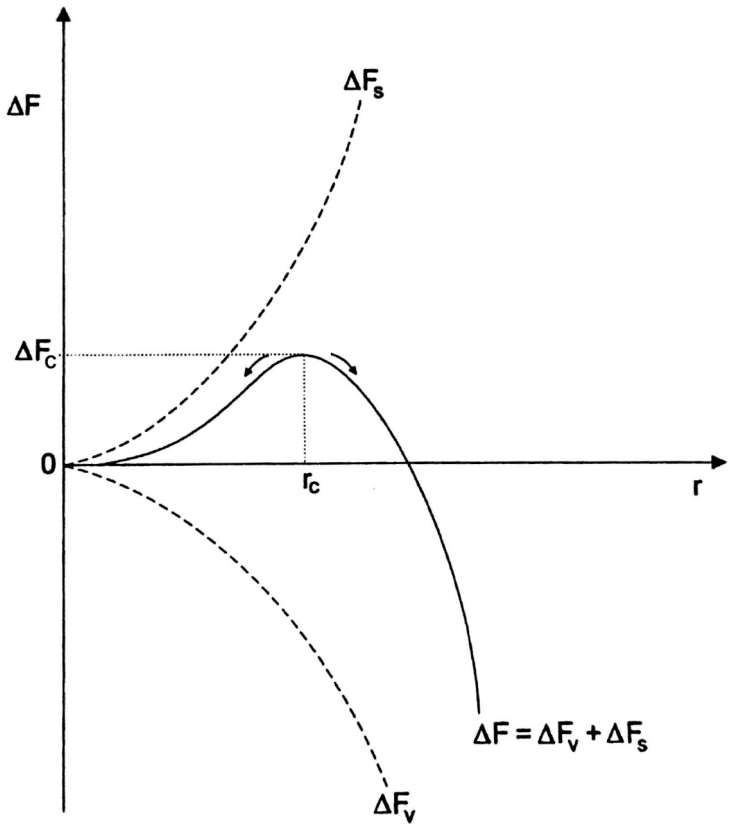
Porém, na prática, os metais sofrem super-resfriamento mensurável, ou seja, o material não se transforma em sólido imediatamento abaixo de T_F. Apesar da variação da energia livre (ΔF) ser negativa, o super-resfriamento ocorre porque a transformação líquido/sólido acontece no volume do metal. Quando um grupo de átomos forma um núcleo, forma-se também uma superfície que separa o líquido desordenado. Associada a essa superfície existe uma energia positiva que conduz a um aumento da energia livre do núcleo. O embrião só sobrevive se a energia livre total diminuir. Por essa razão, o núcleo deve crescer até um tamanho crítico, pois para uma partícula muito pequena, a razão superfície/volume é muito alta. Uma vez que o núcleo tenha atingido um tamanho estável, ele pode crescer rapidamente, diminuindo a energia livre (OHNO, 1988; GARCIA, 2001). A Figura 3.4 mostra a variação total da energia livre (ΔF) em função do raio da partícula (r).

Sugere-se que a nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume, ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião. Segundo Garcia (2001) a variação da energia associada com a formação da partícula sólida na interface sólido/líquido para a geometria esférica é dada por:

$$\Delta F_S = 4\pi \; r^2 \; \sigma_{SL} \tag{3.7}$$

onde ΔF_S é a variação da energia livre associada à superfície, r é o raio da esfera e σ_{SL} é a energia superficial sólido/líquido.

Figura 3.4 - Evolução da variação total de energia livre (ΔF) com o raio do embrião ou núcleo (r).



Fonte: Garcia (2001).

A variação da energia livre associada ao volume (ΔF_V) é dada por:

$$\Delta F_V = -\frac{4}{3}\pi\, r^3\, L\frac{\Delta T}{T_f} \tag{3.8}$$

onde o super-resfriamento $\Delta T = T - T_f$. A variação total na energia livre em função do raio r pode ser quantificada pela soma dos dois termos ΔF_V e ΔF_S:

$$\Delta F = \Delta F_V + \Delta F_S = -\frac{4}{3}\pi\, r^3\, L\frac{\Delta T}{T_f} + 4\pi\, r^2\, \sigma_{SL} \tag{3.9}$$

No ponto do raio crítico r_c da Figura 3.4, onde a energia de ativação precisa ser alcançada para a formar um núcleo estável é determinada quando:

$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = 0 \tag{3.10}$$

o que permite a determinação do raio crítico do núcleo (r_c) e o valor máximo da variação de energia nesse ponto (ΔF_C), determinados por:

$$r_c = \frac{2\, \sigma_{SL}\, T_f}{L\, \Delta T} \tag{3.11}$$

$$\Delta F_C = \frac{16\pi\, \sigma_{SL}^3\, T_f^2}{3\,(L\,\Delta T)^2} \tag{3.12}$$

As Equações 3.11 e 3.12 demostram claramente a dependência de r_c e ΔF_C do super-resfriamento ΔT. À medida que aumenta o super-resfriamento, ocorre maior estímulo à nucleação refletindo em diminuições de r_c e ΔF_C. Isso indica que quanto maior o grau de super-resfriamento, maior a força motriz para a transformação do líquido em sólido (OHNO, 1988; GARCIA, 2001).

Nucleação heterogênea

Nucleação heterogênea é quando a nucleação sofre ação de agentes catalisadores por meio da presença de superfícies estranhas ao sistema, como partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes do molde, película de óxido na superfície do líquido ou elementos inseridos propositadamente. Esses agentes atuam como facilitadores

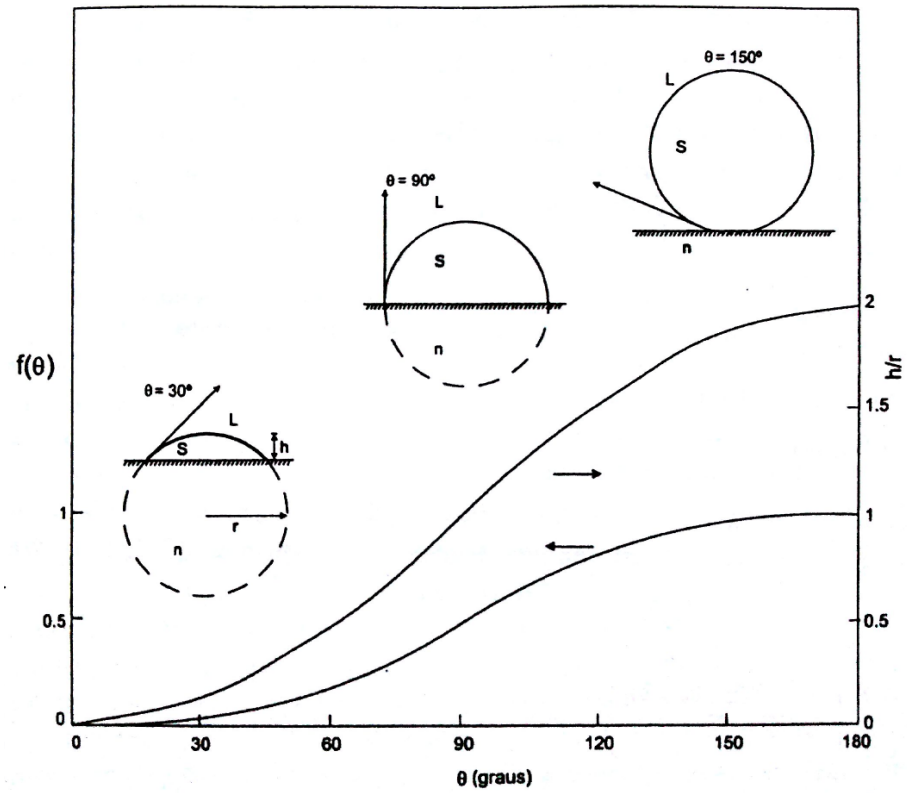
energéticos do processo de nucleação.

De acordo com Garcia (2001), a expressão para o raio crítico para a nucleação heterogênea é idêntica a da nucleação homogênea, dada pela Equação 3.11. A equação energia livre para a formação do raio crítico da nucleação heterogênea ($\Delta F'_C$) é semelhante a Equação 3.12 da nucleação heterogênea, porém multiplicada pelo fator $f(\theta)$, ou seja:

$$\Delta F'_C = \Delta F_C . f(\theta) \tag{3.13}$$

onde $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ e θ é o ângulo de molhamento entre o núcleo embrião e o substrato. A Figura 3.5 mostra a variação do fator de forma $f(\theta)$ em relação ao ângulo de contato θ.

Figura 3.5 - Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato θ.



Fonte: Garcia (2001).

Para $\theta = 180°$, a variação crítica de energia livre é a mesma para a nucleação homogênea; porém, a medida em que a molhabilidade aumenta e, consequentemente, θ diminui, a nucleação heterogênea se torna um processo energeticamente mais favorável. Para ângulos de molhamento pequenos, observa-se baixos valores de superresfriamento, pois a barreira para a nucleação também é pequena.

3.2 Ligas eutéticas

A palavra "eutético" vem do grego *eutektos*, que significa "facilmente fundido". Esse nome está associado a uma característica marcante das ligas eutéticas: possuem um ponto de fusão menor numa determinada composição do que os apresentados pelos constituintes que a compõem. A transformação eutética ocorre em um ponto do diagrama de fases, a uma temperatura e concentração específicas, caracterizada pelo crescimento simultâneo de duas fases sólidas (α e β) a partir do líquido (Equação 3.14).

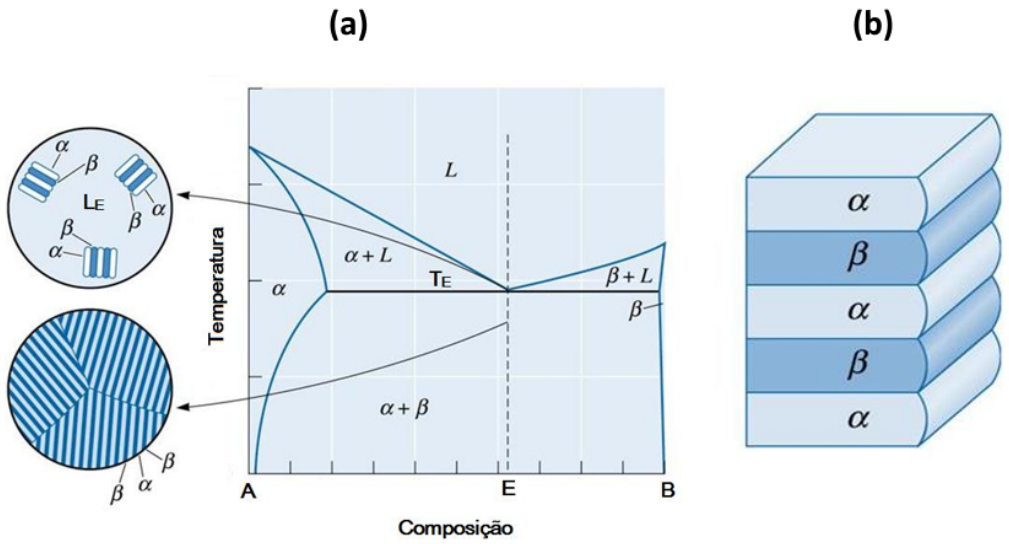
$$\textit{Líquido} \leftrightarrow \alpha + \beta \tag{3.14}$$

A nucleação e o crescimento de duas fases simultâneas, que se interferem mutuamente, determinam a morfologia característica de uma liga eutética (Figura 3.6). Os fatores que influenciam a nucleação e o crescimento das microestruturas resultantes são: gradiente térmico na fase líquida; velocidade de crescimento das fases sólidas; e a presença de impurezas na liga (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974).

Um aspecto fundamental da solidificação eutética consiste do fato do sólido formado representar uma mistura íntima de duas soluções sólidas, embora a microestrutura que decorra dessa mistura depende da forma de crescimento de cada fase individual (facetada ou difusa). As ligas eutéticas podem ser classificas em três categorias conforme a morfologia característica. As ligas podem ter estruturas regulares, onde observa-se um padrão regular repetitivo e sua microestrutura pode ser: lamelar, constituída de placas paralelas e alternadas das duas fases sólidas; fibrosa, constituída de barras finas de uma das fases envolvida pela matriz; e globulares, constituída de esferas de uma fase distribuídas na matriz. As ligas eutéticas também podem ter estruturas regulares complexas, onde observa-se duas regiões de aspectos distintos; uma com um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso. Existem também as estruturas irregulares, que consiste essencialmente de orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético. A Tabela 3.3 apresenta a classificação das ligas eutéticas em relação à forma e crescimentos das fases envolvidas. Dessa

forma, as ligas eutéticas apresentam uma grande variedade de morfologias que podem assumir durante a solidificação (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001).

Figura 3.6 - Diagrama esquemático de uma liga eutética.



(a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética.

Fonte: Callister (2007).

Tabela 3.3 - Classificação das ligas eutéticas de acordo com a microestrutura e a correlação com a morfologia de crescimento de cada fase

Tipo	Microestrutura	Morfologia de crescimento das fases do eutético
I	Regular	Difusa / Difusa
II	Regular complexa	Difusa / Facetada
III	Irregular	Difusa / Facetada
		Facetada / Facetada

Fonte: Adaptado de Garcia (2001)

3.2.1 Ligas eutéticas de Bismuto-Cádmio e Bismuto-Estanho

As ligas de baixo ponto de fusão (*Low-Melting Alloys*) são uma mistura binária, ternária, quaternária ou quinária de bismuto, estanho, cádmio, chumbo e índio ou outros metais. Muitas dessas ligas são à base de bismuto que, como mostra a Seção 3.1.1, expande-se ao solidificar. As ligas que contém menos que 48% de Bi encolhem ao solidificar; aquelas que contém entre 48 e 55% de Bi exibem um pequeno aumento de volume; e as que possuem mais que 55% de Bi expandem durante a solidificação. As ligas de baixo ponto de fusão podem ser eutéticas ou não-eutéticas, dependendo da utilização ou viabilidade. A Tabela 3.4 mostra as principais ligas eutética de baixo ponto de fusão (SEEDS, 1969).

Tabela 3.4 - Composição e temperatura de fusão de ligas eutéticas de baixo ponto de fusão

Composição (% p.)					Temperatura
Bi	Pb	Sn	Cd	Outros	de fusão (°C)
44,70	22,60	8,30	5,30	19,10 In	46,8
49,00	18,00	12,00	—	21,00 In	58,0
50,00	26,70	13,30	10,00	—	70,0
51,60	40,20	—	8,20	—	91,5
52,50	32,00	15,50	—	—	95,0
54,00	—	26,00	20,00	—	102,5
55,00	44,50	—	—	—	124,0
58,00	—	42,00	—	—	138,5
—	30,60	51,20	18,20	—	142,0
60,00	—	—	40,00	—	144,0
—	—	67,75	32,25	—	177,0
—	38,14	61,86	—	—	183,0
—	—	91,00	—	9,00 Zn	199,0
—	—	96,50	—	3,50 Ag	221,3
—	79,70	—	17,70	2,60 Sb	236,0
—	87,00	—	—	13,00 Sb	247,0

Fonte: Adaptado de Seeds (1969).

Entre as aplicações das ligas eutéticas BiCd e BiSn, estão: soldas de baixo ponto de fusão, fusíveis, aparato de detecção de fumaça e sistema de alarme, plugue de segurança para tanques e cilindros de gás comprimido, etc (SEEDS, 1969).

A liga eutética de BiSn é utilizada para soldas em eletrônicos e afins, como uma alternativa para produtos livres de chumbo. As soldas tradicionais com chumbo e estanho constituíram o tipo de solda mais usada por muito tempo, devido sua excelente fluidez, molhabilidade e temperatura de trabalho ideal para união de componentes eletrônicos. Porém, as ligas com chumbo são inadequadas do ponto de vista ambiental e de saúde pública, devido seus efeitos comprovados de toxidade, capazes de causar moléstias como saturnismo e danos ao sistema cardiovascular, nervoso, reprodutivo, hematógico e renal. Em vários países, o chumbo tem uso proibido na manufatura de vários produtos e, neste quadro, a indústria eletrônica tem pesquisado ligas alternativas para soldas que sejam eficientes. Entre os metais que podem substituir o chumbo, podemos citar: cobre, prata, zinco, índio, antimônio e bismuto. Ligas de bismuto e estanho tem características adequadas na utilização de soldas quanto à redução do ponto de fusão, molhabilidade aceitável e propriedades excelentes quanto à resistência a fadiga, porém apresenta restrições em relação a formação de filamentos (fios microscópicos que surgem e aumentam o suficiente para tocar um circuito onde passa outra corrente elétrica, podendo causar curto e danificar o equipamento). Apesar do avanço no desenvolvimento de ligas sem chumbo e das legislações rigorosas, existem ainda problemas de confiabilidade que impedem a implantação efetiva dessas ligas na indústria de eletrônicos (FIORUCCI et al., 2012; NETO, 2015).

Alguns elementos têm diferentes formas alotrópicas, sendo que cada uma delas apresenta propriedades físicas e químicas bastante distintas, como é o caso do estanho. Existem três formas alotrópicas para o estanho:

$$\text{Sn-}\alpha \overset{13{,}2\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{Sn-}\beta \overset{161\,^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{Sn-}\gamma \tag{3.15}$$

O estanho branco (Sn-β) é a forma mais conhecida e utilizada e sua estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado. Possui aspecto branco prateado, é bom condutor elétrico e moderadamente dúctil. As principais aplicações do Sn-β são em ligas, como o bronze, em soldas e em revestimentos de aço, por exemplo, para evitar a corrosão. O estanho cinzento (Sn-α) possui uma estrutura do tipo diamante, é um semicondutor, não dúctil, de aspecto cinza escuro não metálico na forma de pó e não tem aplicabilidade. A transformação do estanho branco para o estanho cinzento ocorre por um processo de nucleação e crescimento e o período para que esse processo se inicie (período de incubação) pode durar de poucos messes a vários anos. Sabe-se que a velocidade de transformação do alótropo β para α é muito lenta e pode ser

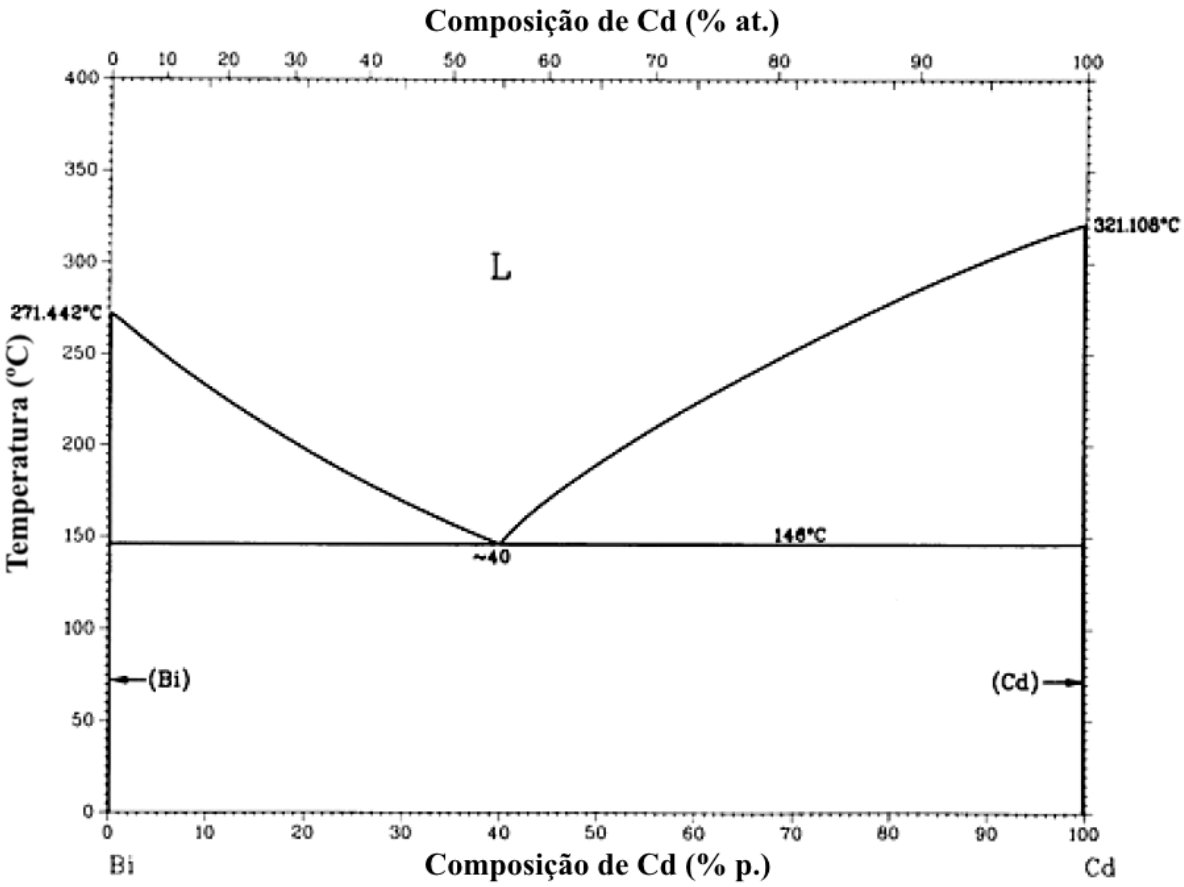
aumentada pela diminuição da temperatura, atingindo uma velocidade máxima em –48 ℃. A transformação ocorre mais facilmente em estanho puro e a presença de elementos solúveis, como bismuto, chumbo e antimônio suprimem essa transição e outros elementos como cádmio, ouro e prata, retardam. Acima de 161 ℃, o estanho branco (Sn-β) converte-se em estanho rômbico (Sn-γ) que é quebradiço e possui uma estrutura cristalina ortorrômbica que se funde a 231,8 ℃. (FIORUCCI et al., 2012).

Neste trabalho utilizou-se das ligas eutéticas BiCd e BiSn, na qual os diagramas de fases são mostradas, respectivamente, nas Figuras 3.7 e 3.8. Os pontos eutéticos e as temperaturas de fusão (T_f) referentes a esses pontos estão especificados na Tabela 3.5. Essas ligas fazem parte de um conjunto de estudos sobre solidificação de ligas eutéticas com relativo baixo ponto de fusão, tanto em ambiente de microgravidade, utilizando tubos de queda livre e foguetes de sondagem, quanto em macrogravidade, utilizando centrífuga (TOLEDO et al., 2010; AN et al., 2011; TOLEDO et al., 2012 A; FREITAS, 2011).

Tabela 3.5 - Pontos eutéticos das ligas BiCd e BiSn.

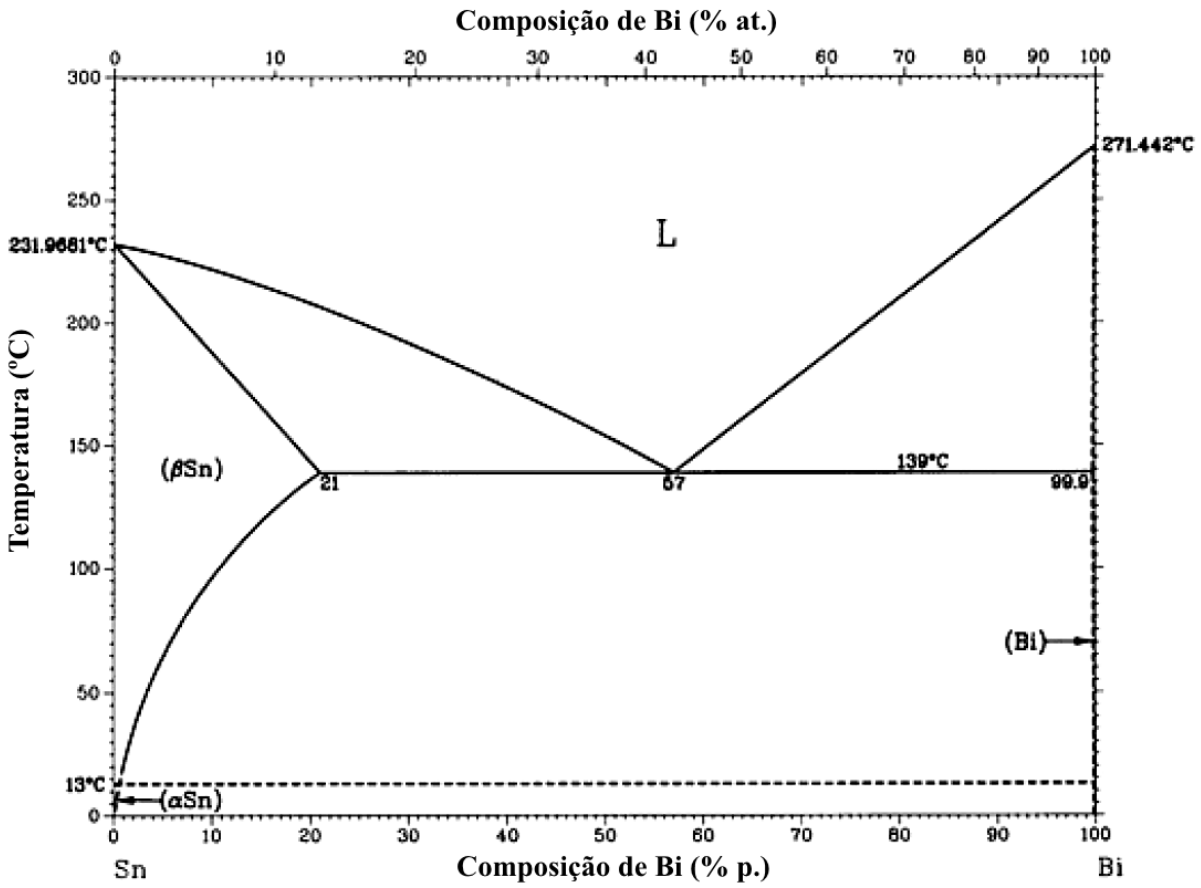
% Peso	% Atômica	T_f (℃)
$Bi_{60}Cd_{40}$	$Bi_{45}Cd_{55}$	146
$Bi_{57}Sn_{43}$	$Bi_{43}Sn_{57}$	139

Figura 3.7 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Bismuto-Cádmio.



Fonte: Adaptado de Moser et al. (1992).

Figura 3.8 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Bismuto-Estanho.

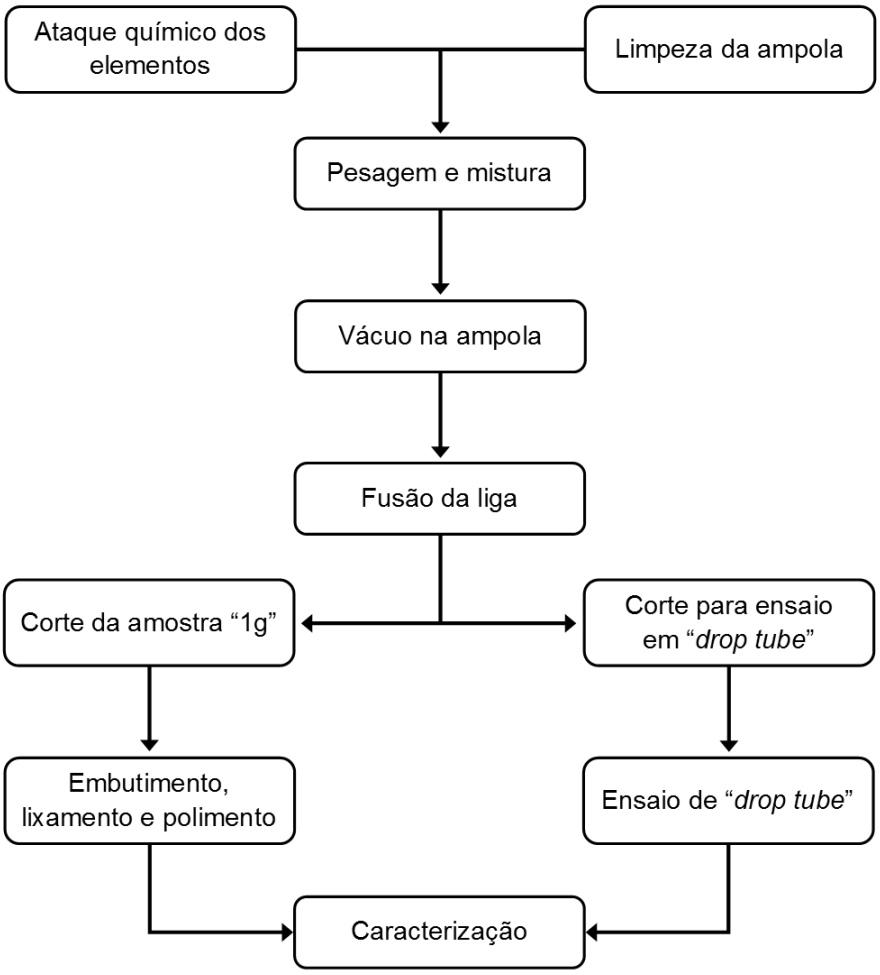


Fonte: Adaptado de Okamoto (1992).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental realizado. As seções deste capítulo descrevem as etapas do processo.

Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Produção do autor.

4.1 Preparação das amostras

As amostras de BiCd eutético foram preparadas usando bismuto (Bi) 99,998% at. de pureza e cádmio (Cd) com 99,99% at. de pureza das marcas *Alfa Aesar* e *Balzers*, respectivamente. As amostras de BiSn eutético foram prepradas utilizando do mesmo bismuto para a liga BiCd e estanho (Sn) 99,9999% at. de pureza da marca *Cominco*

Electronic Materials. A primeira etapa da preparação das ligas foi o ataque químico para eliminar possíveis óxidos superficiais presentes nos elementos, consistindo na preparação de uma solução para cada elemento. Para o bismuto, utilizou-se ½ de ácido sulfúrico e ½ de água deionizada e para o estanho, preparou-se a solução com ⅓ de ácido fluorídrico, ⅓ de ácido nítrico e ⅓ de água deionizada. Após o ataque nos materiais, foram feitos o enxágue em metanol e a secagem com gás nitrogênio. Não realizou-se o ataque químico no elemento cádmio, pois este apresentou bom aspecto superficial.

Calculou-se a proporção de cada elemento para obtenção da liga desejada segundo os diagramas de fases dos sistemas Bi-Cd e Bi-Sn. Portanto, para a liga eutética BiCd utilizou-se a Equação 4.1 e para a liga eutética BiSn utilizou-se a Equação 4.2.

$$m_{Bi} = 1,5\ m_{Cd} \tag{4.1}$$

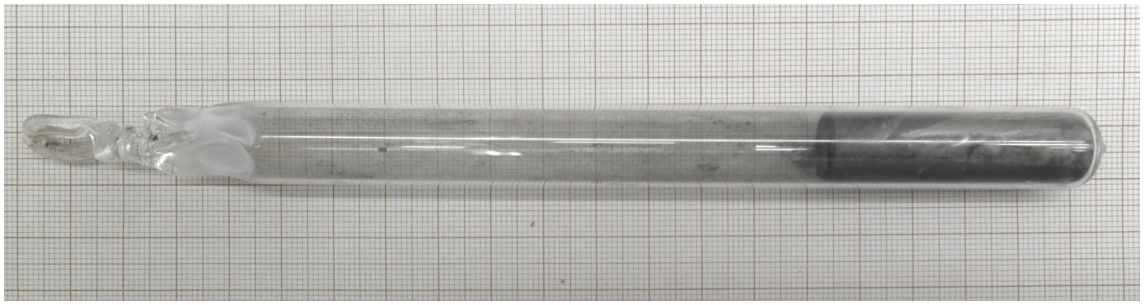
$$m_{Bi} = 1,325581\ m_{Sn} \tag{4.2}$$

sendo m_{Bi} = massa do bismuto, m_{Cd} = massa do cádmio e m_{Sn} = massa do estanho. Realizou-se a pesagem numa balança analítica posicionada dentro de uma caixa limpa feita de acrílico com fluxo de nitrogênio. A massa total para cada amostra pesada foi de aproximadamente 50 gramas.

Em ampolas de quartzo, tubos de 15 mm (diâmetro externo) por 13 mm (diâmetro interno) fechados em uma das pontas, foram realizadas limpezas químicas para a remoção de óxidos, gorduras e quaisquer outras impurezas que contaminem as ligas. Colocou-se as respectivas cargas, após a pesagem, dentro das ampolas de maneira que os elementos fiquem misturados. As ampolas foram instaladas em um equipamento de vácuo e o sistema fechado com pressão de aproximadamente de $10^{-5}\ Torr$.

Colocaram-se as cargas dentro de um forno vertical a 450 °C durante 24 horas para a completa homogeneização dos elementos. Imediatamente após a retirada do forno, a carga foi resfriada na água, a fim de manter uma composição homogênea ao longo da amostra. A Figura 4.2 apresenta o aspecto da ligas BiCd após o processo.

Figura 4.2 - Amostra de BiCd eutético dentro da ampola de quartzo.



Fonte: Produção do autor.

4.2 Ensaios de queda livre

Para realizar os ensaios em microgravidade, utilizou-se um tubo de queda livre pertencente ao LAS/INPE (AN et al., 2007; TOLEDO, 2009; TOLEDO, 2013). O tubo possui comprimento de 3,0 m e diâmetro de 80 mm e proporciona um tempo de aproximadamente 1 segundo de queda livre. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram, respectivamente, a foto e o diagrama esquemático do tubo de queda livre utilizado.

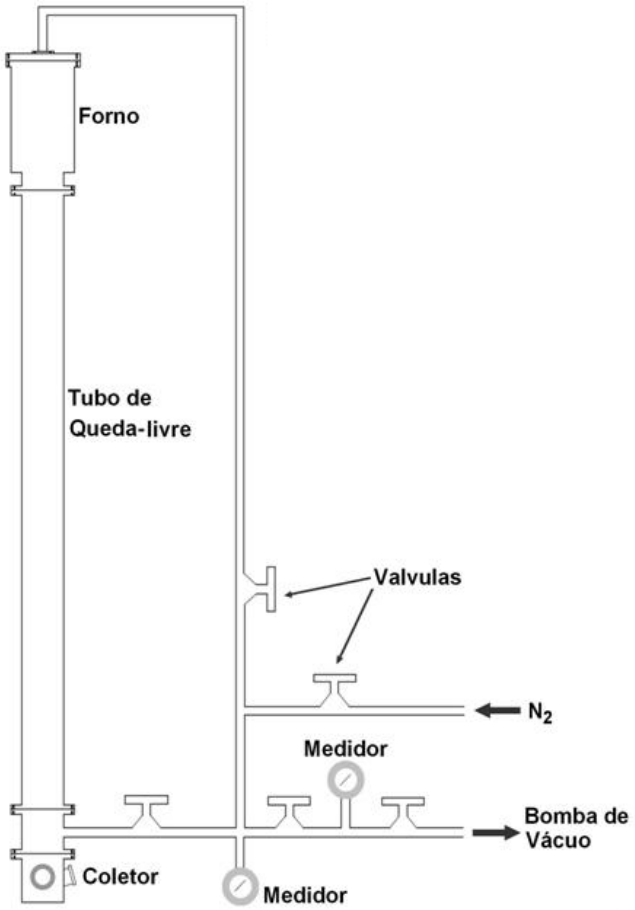
No topo do drop tube, está fixado um forno no qual é colocado uma ampola de quartzo de 9 x 7 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento com diâmetro do furo entre 300 e 500 μm. Um esquema do sistema do forno do tubo de queda livre é mostrado na Figura 4.5.

Primeiramente, a liga produzida foi cortada em pequenos pedaços e, então, colocou-se uma quantidade de aproximadamente 1,0 grama na ampola de 9 x 7 mm. A ampola com a carga foi acoplada no forno do *drop tube* e o sistema evacuado à pressão de 5,3 Pa ($\approx 4.10^{-2}$ $Torr$). Para auxiliar na dissipação térmica das gotículas do material ejetado, preencheu-se o tubo com 50,7 kPa ($\approx 0,5$ atm) de gás nitrogênio. O forno foi ligado numa temperatura acima do ponto de fusão da liga e, após a estabilização da temperatura, foi desligado. Quando atingiu-se a temperaturas próxima ao ponto de fusão da liga, liberou-se gás nitrogênio na extremidade superior da ampola de quartzo, provocando uma diferença de pressão que ocasionou na queda do material em forma de gotículas. Para a liga BiCd eutético utilizou-se uma pressão de disparo de 35 kPa ($\approx$ 5 psi) e para a liga BiSn eutético utilizou-se uma pressão de 70 kPa ($\approx$ 10 psi). As pressões de disparo para as ligas foram diferentes devido às características específicas de cada material. O tubo foi, então, despressurizado e o coletor na parte inferior do *drop tube* retirado para a coleta das amostras.

Figura 4.3 - Foto do tubo de queda livre (*drop tube*) pertencente ao LAS/INPE.

Fonte: Produção do autor.

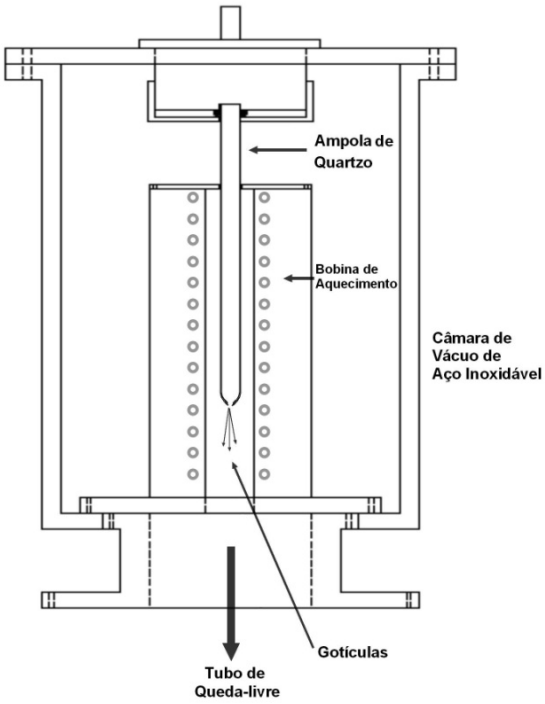
Figura 4.4 - Diagrama esquemático do *drop tube* e seus componentes



Fonte: Toledo (2009).

A queda livre produz de um ambiente de microgravidade, fazendo com que a amostra se solidifique sem recipiente, ou seja, sem molde, apresentando um alto superresfriamento. Por ser uma solidificação rápida e, portanto, fora do equilíbrio, pode ocasionar a formação de fases metaestáveis. Nesse ambiente, a convecção térmica não atua na amostra e os processos de transferência de calor se dão pelo arraste do gás durante a queda (condução) e por radiação.

Figura 4.5 - Esquema do sistema do forno do tubo de queda livre.



Fonte: Toledo (2013).

4.3 Obtenção das amostras 1g

Para meios de comparação, foi realizado um corte transversal nas ligas produzidas de modo que se obteve uma fatia para posterior caracterização microestrutural. Neste trabalho, essas amostras são chamadas de $1g$. Dessa maneira pode-se verificar as diferenças das amostras solidificadas em microgravidade e aquelas solidificadas na gravidade normal terrestre ($1g$).

4.4 Caracterização das amostras

Após alguns ensaios no *drop tube* de uma determinada liga, as amostras esféricas solidificas em microgravidade passaram por uma sequência de peneiras. Cada classe de diâmetro foi pesada numa balança analítica para determinação da massa. Construiu-se um histograma dos diâmetros das gotículas de acordo com a massa relativa das classes. Para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) as amostras solidificadas em microgravidade foram coladas em fitas de carbono num suporte de latão, enquanto que as amostras de referência solidificadas em $1g$ passaram pelo processo de metalográfico, descrita a seguir.

As ligas eutéticas BiCd e BiSn possuem relativos baixo ponto de fusão, 146 ℃ e 139 ℃, respectivamente; portanto esses materiais não suportam embutimento a quente (cerca de 200 ℃). Realizou-se, portanto, embutimento a frio utilizando uma resina epóxi num molde de *teflon*. Após a cura total da resina, aproximadamente 24 horas, retirou-se a amostra do molde e, então, aplicou-se as etapas de lixamento e polimento.

Foi empregado lixamento manual, usando as lixas d'água na sequencia: 400, 600 e 1200 mesh. O polimento foi realizado manualmente utilizando sílica coloidal (OP-S). Para obter uma superfície plana, usou-se um Microscópio Estereoscópico Binocular com aumento de 10 vezes e zoom de 1 a 4 vezes para verificar a presença de riscos durante o polimento. Após essa etapa, a amostra foi lavada com água corrente, com acetona em ultrassom e com água deionizada, nessa sequencia. Não foi preciso realizar ataque químico nas amostras, pois as fases eram reveladas no microscópio sem a necessidade do ataque.

4.4.1 Análises Microestruturais

As análises microstruturais neste trabalho foram feitas com o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM 5310, pertencente ao LAS/INPE. As imagens por MEV foram obtidas por elétrons retroespalhados com profundidade de feixe de 1 μm, utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 8 a 10 mm.

Foram feitas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) através de um detector acoplado ao MEV, para verificar-se a composição química semi-quantitativa dos elementos presentes nas amostras.

4.4.2 Difração de Raios X

As amostras esféricas obtidas em microgravidades e as amostras comparativas obtidas em gravidade normal terrestre foram analisadas pela técnica de Difração de Raios X utilizando o equipamento disponível no LAS/INPE, um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO Multipurpose Diffractometer (MPD). Podem ser extraídos informações inerentes ao material através dessa técnica, como análise qualitativa os elementos constituintes, parâmetro de rede, distância interplanar, etc.

4.4.3 Densimetria

O Princípio de Arquimedes (ALONSO; FINN, 1972; HALLIDAY, 2009) diz que "um fluído em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume do líquido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de líquido deslocado". Arquimedes mostrou que a densidade de um corpo sólido pode ser definida pela relação entre a massa do monólito e volume correspondente ao líquido deslocado quando o corpo está totalmente submerso. A densidade característica de cada monólito depende basicamente dos elementos químicos que o constituem e de como os elementos estão arranjados dentro da estrutura cristalina. Desenvolvendo as equações correspondentes à relação peso e empuxo de um monólito quando este se encontra parcial ou totalmente submerso num líquido (TOLEDO, 2013), pode-se determinar a densidade desse corpo segundo a Equação 4.3.

$$\rho = \rho_{fluido} \left(\frac{m_S}{m_S - m_{ap}} \right) \tag{4.3}$$

onde ρ é a densidade do sólido, ρ_{fluido} é a densidade do líquido, m_S é massa real do corpo e m_{ap} é a massa aparente, ou seja, a massa quando o corpo se encontra imerso no líquido. Para a determinação de m_S e m_{ap} utilizou-se uma balança analítica QUIMIS Q500L-210C e um aparato especial constituído de uma cesta de malha metálica que é presa por um fio e o conjunto é mergulhado num béquer com o líquido (FREITAS, 2011; TOLEDO, 2013).

Chen et al. (1994) descreve a expressão geral para a densidade de ligas $M_{1-x}N_x$ (Equação 4.4) que formam solução sólida substitucional em função da composição x $(0 \leq x \leq 1)$; equação que é baseada na regra da mistura onde são consideradas as aditividades das massas e dos volumes dos elementos constituintes. A expressão também pode usada para determinar densidade de ligas eutéticas e não-eutéticas e as composições dos elementos constituintes com um erro em torno de apenas 0,1% em relação os valores tabelados, desde que a liga não seja constituída por uma fase com presença de reação química (fase intermediária) (TOLEDO et al., 2011; TOLEDO et al., 2012 B).

$$\rho = \rho_M \frac{1 - \left(1 - \frac{A_N}{A_M}\right) x}{1 - \left(1 - \frac{A_N \rho_M}{A_M \rho_N}\right) x} \quad , \quad (0 \leq x \leq 1) \tag{4.4}$$

onde ρ é a densidade, A é a massa molar e os índices M e N correspondem aos elementos químicos puros que formam a liga.

Reescrevendo a Equação 4.4 em função da composição (x):

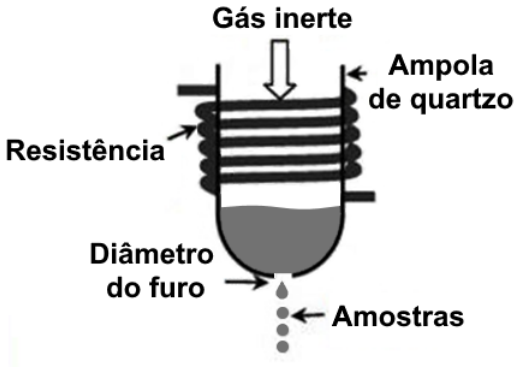
$$x = \frac{\rho_M - \rho}{\left(1 - \frac{A_N}{A_M}\right)\rho_M - \left(1 - \frac{A_N \rho_M}{A_M \rho_N}\right)\rho} \quad , \quad (0 \leq x \leq 1) \tag{4.5}$$

Utilizou-se as Equações 4.3 e 4.5 para verificar a composição das ligas produzidas antes do ensaio de *drop tube*.

5 ANÁLISE TEÓRICA

Neste trabalho foi adotado o modelo de transferência de calor desenvolvido por Toledo et al. (2014) para a liga eutética PbSn durante a solidificação em *drop tube*. Toledo et al. (2014) descreve em seu trabalho o dispositivo desenvolvido para estudar a formação das gotículas e suas velocidades iniciais: um *drop tube* dedicado a filmagens em alta velocidade. O aparato consiste num forno similar ao *drop tube* convencional, com paredes de quartzo em vez aço inoxidável. Para aumentar a capacidade térmica, o forno é coberto por alumínio ao longo de seu comprimento. A parte inferior é mantido transparente para permitir a filmagem utilizando uma câmera de alta velocidade. Verificou-se que, ao ser ejetado da ampola, o metal líquido possui a forma de uma gota e, momentos depois, adquire a forma esférica (Figura 5.1).

Figura 5.1 - Esquema da queda da amostra no *drop tube*.



Fonte: Adaptado de Toledo et al. (2014).

Para o modelo de transferência de calor das amostras solidificadas em queda livre, abordado a seguir, considera-se que:

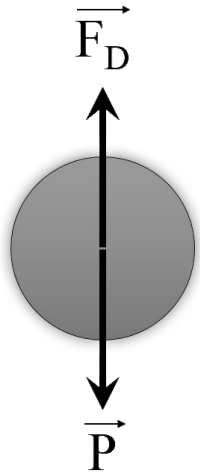
- a queda livre ocorre em gravidade terrestre ($1g$);
- a dissipação de calor dá-se somente por condução;
- as amostras são pequenas esferas; e
- o gradiente de temperatura no interior das amostras é desprezível.

De acordo com a segunda lei de Newton (HALLIDAY, 1994), a somatória de todas as forças que atuam num corpo (F) é proporcional a massa característica desse corpo e

a aceleração resultante (Equação 5.1). Portanto, a resultante das forças que atuam na amostra esférica durante a solidificação em queda livre é igual a somatória de duas forças em sentidos opostos: a força peso do material (P) e o arraste do gás (F_D), como mostra a Figura 5.2.

$$\sum F = m\ a \tag{5.1}$$

Figura 5.2 - Forças atuantes numa esfera durante a solidificação em *drop tube*.



Fonte: Produção do autor.

A resultante das forças atuantes (F) é dada por:

$$F = P - F_D \tag{5.2}$$

onde P é a força peso e F_D é a força de arraste. A seguir, os três termos (F, P, e F_D) serão tratados separadamente e, por fim, substituídos na equação acima. A resultante F pode ser expressa como:

$$F = m_s\, a \tag{5.3}$$

onde m_s é a massa da amostra e a é a aceleração resultante.

Sabendo que o volume da esfera é dado pela Equação 5.4 e substituindo o volume na equação da densidade, temos:

$$V = \frac{4}{3}\,\pi\,r^3 = \frac{\pi D^3}{6} \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned} m_s &= \rho_s V \\ m_s &= \frac{\pi \rho_s D^3}{6} \end{aligned} \tag{5.5}$$

onde V é o volume da amostra, r e D representam o raio e o diâmetro da esfera, respectivamente e ρ_s é a massa específica da amostra. Dessa forma, substituindo a Equação 5.5 na Equação 5.3 e escrevendo a aceleração em termos de velocidade, temos:

$$F = \frac{\pi \rho_s D^3}{6}\,\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} \tag{5.6}$$

onde v é a velocidade da esfera e t é o tempo de queda.

O termo peso (P) da Equação 5.2 pode ser escrito como:

$$P = m_s\,g \tag{5.7}$$

onde g é a aceleração da gravidade. De forma análoga à Equação 5.3, o termo m_s da Equação 5.7 pode ser substituído pela Equação 5.5.

$$P = \frac{\pi \rho_s D^3}{6}\,g \tag{5.8}$$

A força de arraste (F_D) é dada pela Equação 5.9 (HALLIDAY, 1994).

$$F_D = \frac{1}{2}\,\rho_f\,v^2 A\,C_D \tag{5.9}$$

onde ρ_f é a densidade do fluido, v a velocidade escalar, C_D é o coeficiente de arraste e A é a área da seção transversal da esfera, dada pela Equação 5.10.

$$A = \pi\, r^2 = \frac{\pi\, D^2}{4} \tag{5.10}$$

Substituindo a Equação 5.10 na 5.9, temos:

$$F_D = \frac{\pi}{8}\, \rho_f\, v^2 D^2\, C_D \tag{5.11}$$

Substituindo as Equações 5.6, 5.8 e 5.11 na Equação 5.2 e escrevendo em termos de velocidade:

$$\begin{aligned} F &= P - F_D \\ \left[\frac{\pi \rho_s D^3}{6}\, \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right] &= \left[\frac{\pi \rho_s D^3}{6}\, g\right] - \left[\frac{\pi}{8}\, \rho_f\, v^2\, D^2\, C_D\right] \\ \left(\frac{\pi \rho_s D^3}{6}\right) \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} &= \left(\frac{\pi \rho_s D^3}{6}\right) \left[g - \frac{6}{8}\, \frac{\rho_f}{\rho_s}\, v^2\, \frac{D^2}{D^3}\, C_D\right] \\ \mathrm{d}v &= \left[g - \frac{3}{4}\, \frac{\rho_f}{\rho_s}\, \frac{v^2\, C_D}{D}\right] \mathrm{d}t \end{aligned} \tag{5.12}$$

O coeficiente de arrasto é uma função apenas do número de Reynolds ($C_D = f(Re)$), que depende da forma do corpo (FOX; MACDONALD, 1988). Na década de 1880, Osborne Reynolds, estudou a transição entre o escoamento laminar e o turbulento em um tubo (ROTT, 1990) e descobriu o critério pelo qual pode ser determinado o estado do escoamento (Equação 5.13).

$$Re = \frac{\rho_f\, v D}{\mu_f} = \frac{v D}{\nu_f} \tag{5.13}$$

onde μ_f é a viscosidade dinâmica e ν_f é viscosidade cinemática do fluido. O número de Reyolds (Re) é a razão das forças de inércia para as forças da viscosidade, que para valores relativamente grandes caracterizam escoamentos turbulentos e valores relativamente pequenos indicam escoamentos laminares (FOX; MACDONALD, 1988). Escrevendo a Equação 5.13 em termos da velocidade:

$$v^2 = \frac{Re^2\,\nu_f^2}{D^2} \tag{5.14}$$

e substituindo a Equação 5.14 na 5.12, temos:

$$\mathrm{d}v = \left[g - \frac{3}{4}\,\frac{\rho_f}{\rho_s}\,\frac{\nu_f^2\,C_D\,Re^2}{D^3}\right]\mathrm{d}t \tag{5.15}$$

Morrison (2013) descreve, para o intervalo $0,01 < Re < 10^7$, a função $C_D(Re)$ para uma esfera:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{2,6\left(\dfrac{Re}{5,0}\right)}{1+\left(\dfrac{Re}{5,0}\right)^{1,52}} + \frac{0,411\left(\dfrac{Re}{263000}\right)^{-7,94}}{1+\left(\dfrac{Re}{263000}\right)^{-8,00}} + \left(\frac{Re^{0,80}}{461000}\right) \tag{5.16}$$

Multiplicando a Equação 5.16 por Re^2, temos:

$$C_D Re^2 = 24Re + \frac{0,52\,Re^3}{1+\left(\dfrac{Re}{5,0}\right)^{1,52}} + \frac{0,19\,Re^{2,06}}{1+\left(\dfrac{Re}{263000}\right)^{8,00}} + \frac{Re^{2,80}}{461000} \tag{5.17}$$

Conhecendo a velocidade inicial da gotícula (v_0) e utilizando o número de Reynolds, dada pela Equação 5.13, pode-se substituir a Equação 5.17 na 5.15, resolvendo-a numericamente. Obtêm-se, então, a velocidade da gotícula em função do tempo de queda para diâmetros específicos.

Considerando um sistema em escoamento com um fluido escoando em torno de um objeto em processo de solidificação e, portanto, a superfície deste objeto está mais quente que o fluido; espera-se que a taxa de transferência de calor na interface objeto-fluido deva depender a área da interface e da queda de temperatura entre eles. Pela lei de Newton do resfriamento (BIRD et al., 2004; ÇENGEL, 2010):

$$\dot{Q} = h\,A\,\Delta T \tag{5.18}$$

onde $\dot{Q}$ é a taxa de transferência de calor, h é o coeficiente de transferência térmica, A é a área de interface da superfície pela qual o calor está sendo transferido e

$\Delta T = T_s - T_f$, ou seja, é a diferença entre a temperatura da superfície da esfera (T_s) e a temperatura do fluido (T_f). A área de interface (A) é a área da esfera, dada por:

$$A = \pi D^2 \tag{5.19}$$

Segundo Bird et al. (2004), Çengel (2010), o coeficiente de transferência de calor (h) é definido pelo número de Nusselt (Nu) que, por sua vez, pode ser escrito como uma função do número de Prandtl (Pr) e de Reynolds (Re). Nu, Pr e Re são número adimensionais, desprovidos de qualquer unidade física que os defina e, portanto, são números puros.

O número de Nusselt relaciona as quantidades de calor transmitidas por convecção e por condução e, quanto maior for este número, maior é a convecção. É uma grandeza bastante utilizada para a determinação do coeficiente de transferência de calor por convecção (Equação 5.20) (BIRD et al., 2004; ÇENGEL, 2010).

$$\begin{aligned} Nu &= \frac{h\,D}{k_f} \\ h &= \frac{Nu\;k_f}{D} \end{aligned} \tag{5.20}$$

sendo que D é o diâmetro da gota e k_f é a condutividade térmica do fluido. O número de Nusselt também pode ser escrito em função dos números adimensionais de Prandtl e de Reynolds (Equação 5.21) (BIRD et al., 2004; ÇENGEL, 2010).

$$Nu = 2 + Pr^{0,4}\,(0,4\,Re^{\frac{1}{2}} + 0,06\,Re^{\frac{2}{3}}) \tag{5.21}$$

O número de Prandtl expressa a relação entre a difusão de quantidade de movimento e a difusão de quantidade de calor dentro do próprio fluido, ou seja, estabelece a relação entre a quantidade de movimento e a transmissão de calor por condução (Equação 5.22) (BIRD et al., 2004; ÇENGEL, 2010).

$$Pr = \frac{c_{p\,f}\,\mu_f}{k_f} \tag{5.22}$$

onde c_{pf} é o calor específico do fluido e μ_f é a viscosidade dinâmica do fluido.

Substituindo as Equações de 5.19 a 5.22 e a 5.13 na Equação 5.18:

$$\begin{aligned}
\dot{Q} &= h\,A\,\Delta T = h\,\pi D^2 \Delta T \\
\dot{Q} &= \frac{Nu\,k_f}{D}\,\pi D^2 \Delta T = \pi\,k_f D\,\Delta T\,Nu \\
\dot{Q} &= \pi\,k_f D\,\Delta T\,\left[2 + Pr^{0,4}\,(0,4\,Re^{\frac{1}{2}} + 0,06\,Re^{\frac{2}{3}})\right] \\
\dot{Q} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} &= \pi\,k_f D\,\Delta T\,\left\{2 + \left(\frac{c_{pf}\,\mu_f}{k_f}\right)^{0,4}\left[0,4\left(\frac{D}{\nu_f}\right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} + 0,06\left(\frac{D}{\nu_f}\right)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}}\right]\right\}
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Como ocorre a mudança de fase de líquido para sólido na esfera, a quantidade de calor pode ser escrita como uma função da fração solidificada (BIRD et al., 2004; ÇENGEL, 2010), dada por:

$$Q = \dot{m}\,\Delta H = m f_S\,\Delta H = \frac{\pi \rho_s D^3}{6}\,f_S\,\Delta H \tag{5.24}$$

onde $\dot{m}$ é a massa solidificada em função do tempo, f_S é a fração solidificada da esfera, ΔH, m e ρ_s são, respectivamente, a entalpia, a massa e a densidade da amostra. Reescrevendo a Equação 5.24:

$$f_S = \frac{6\,Q}{\pi \rho_s D^3 \Delta H} \tag{5.25}$$

Substituindo a Equação 5.23 na 5.25, temos:

$$f_S = \frac{6\,k_f (T_s - T_f)}{\rho_s\,D^2\,\Delta H}\,\left\{2 + \left(\frac{c_{pf}\,\mu_f}{k_f}\right)^{0,4}\left[0,4\left(\frac{D}{\nu_f}\right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} + 0,06\left(\frac{D}{\nu_f}\right)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}}\right]\right\}\mathrm{d}t \tag{5.26}$$

Conhecendo-se a velocidade em função do tempo, pode-se resolver numericamente a Equação 5.26. Dessa maneira, obtêm-se a fração solidificada da esfera em função do tempo de queda.

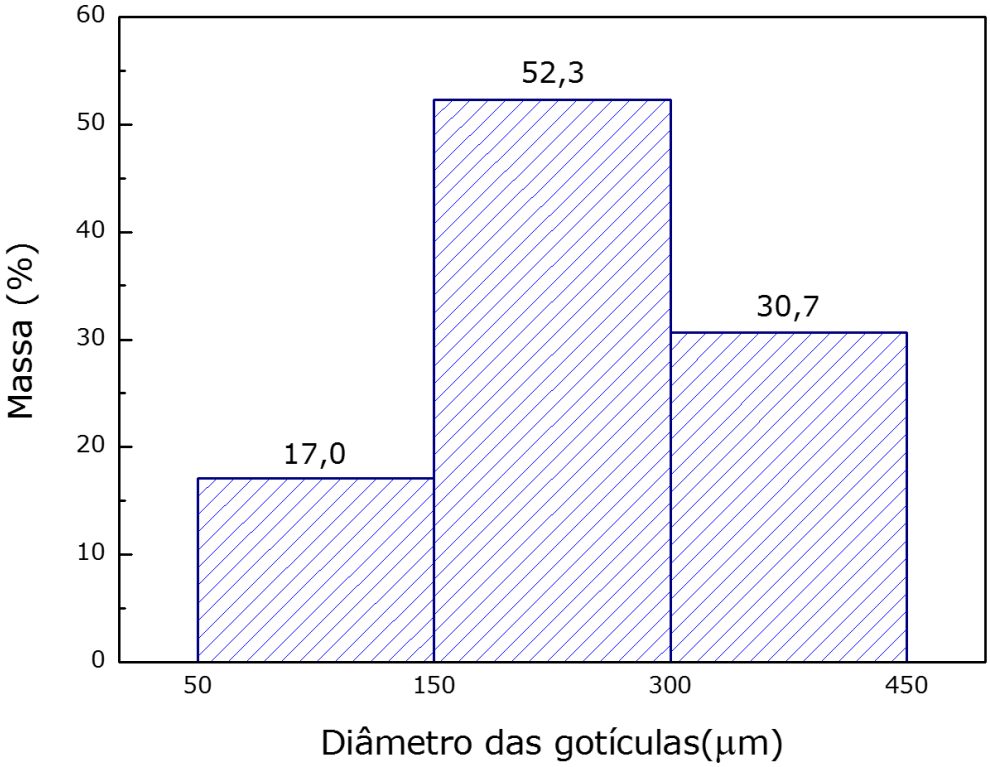
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Liga Bismuto-Cádmio eutético

6.1.1 Análises Microestruturais

Devido ao curto tempo de solidificação, as amostras foram obtidas em condições fora do equilíbrio e a microestrutura, portanto, depende das dimensões das esferas. Realizou-se uma análise granulométrica nas amostras para determinar o peso relativo de cada faixa de diâmetro pré-estabelecida. A Figura 6.1 apresenta um histograma do diâmetro das gotículas de BiCd eutético obtidas no *drop tube*. Observa-se que mais da metade (cerca de 52%) das esferas coletadas no tubo de queda livre tiveram diâmetro entre 150 e 300 μm.

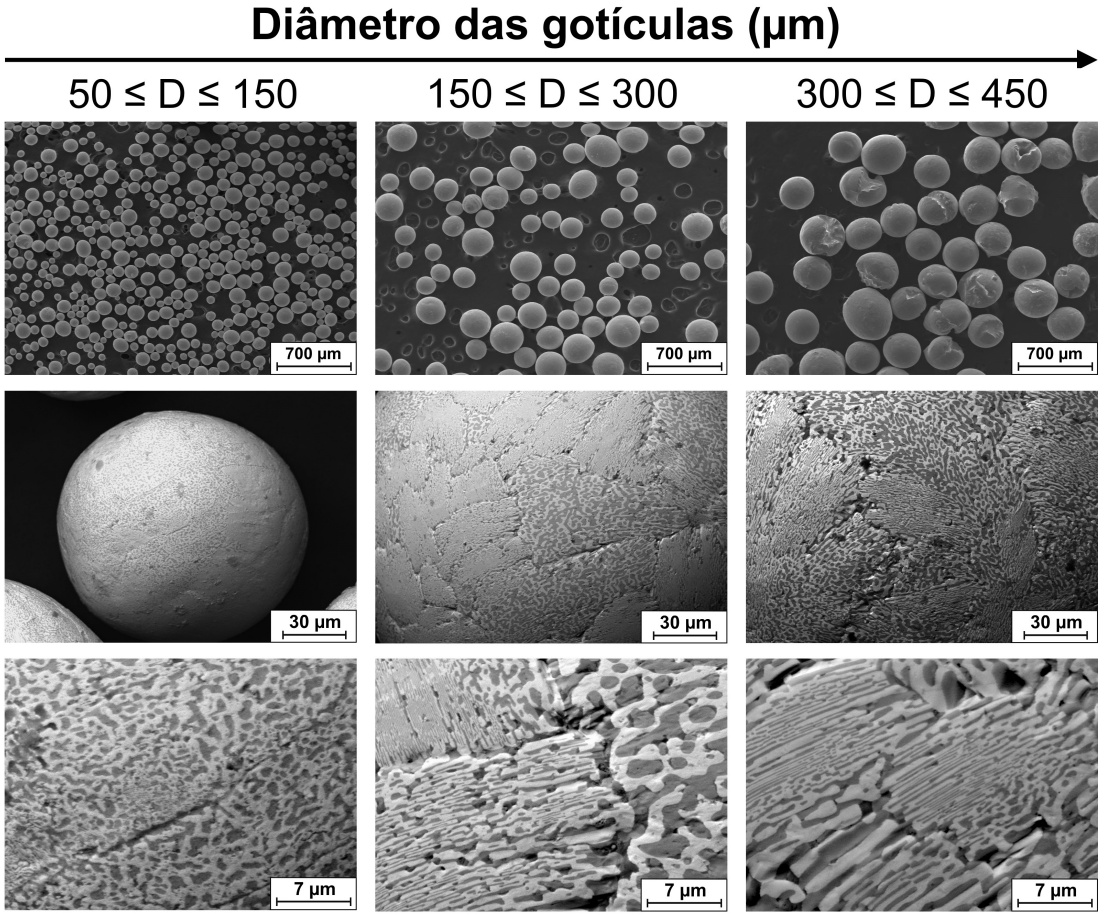
Figura 6.1 - Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no *drop tube* da liga eutética de BiCd.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.2 apresenta as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados no MEV das amostras coletadas no *drop tube* de acordo com o diâmetro das gotículas. Observa-se duas fases presentes: uma fase clara e outra escura. O contraste no MEV baseia-se na quantidade de elétrons que o detector capta. Quanto maior o número atômico do material, maior a quantidade de elétrons no átomo e, desse modo, maior o número de elétrons refletidos (maior brilho). O número atômico do bismuto é 83 e do cádmio é 48; portanto, a fase clara é aquela rica em bismuto e a fase escura, rica em cádmio.

Figura 6.2 - Imagens obtidas por MEV da liga eutética BiCd das gotículas coletadas no *drop tube*.

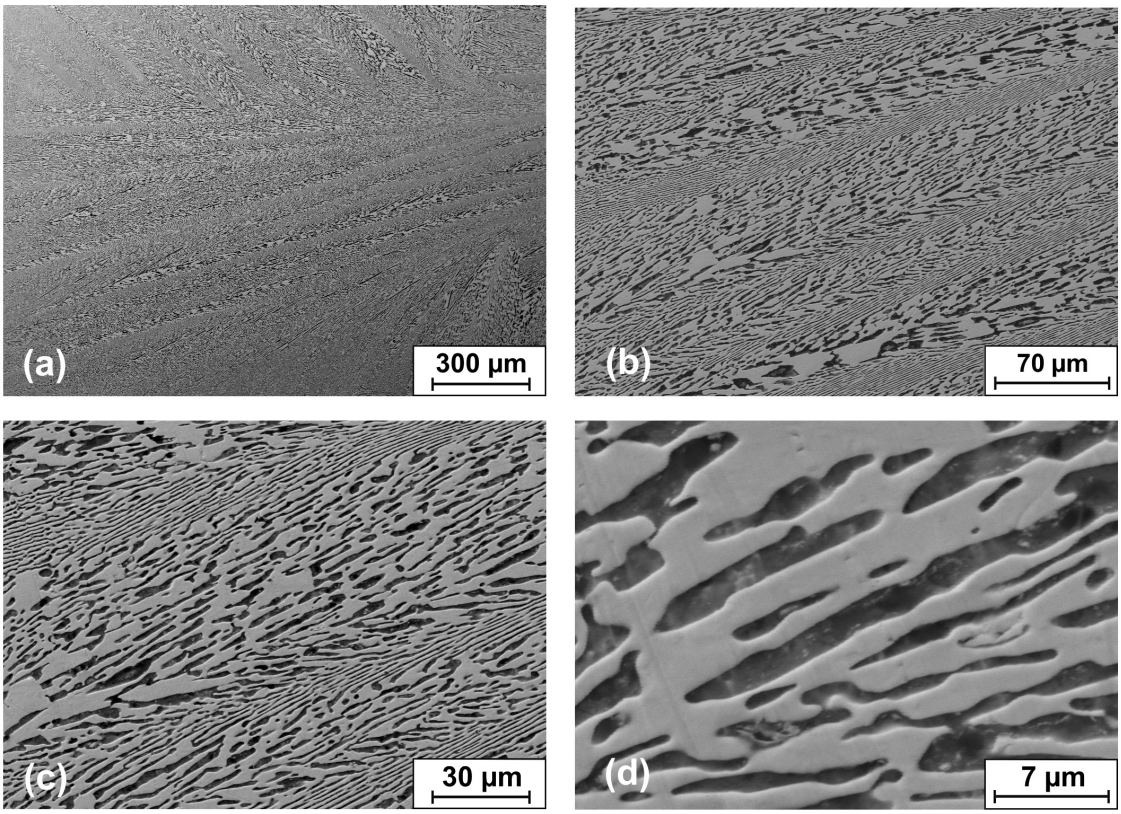


Fase clara: rica em bismuto; fase escura: rica em cádmio.

Fonte: Produção do autor.

Para análise no MEV, as gotículas obtidas no *drop tube* foram coladas em fitas de carbono num suporte de latão. Não foi realizado nenhum procedimento prévio de lixamento ou polimento nas amostras em μg e, portanto, as imagens da Figura 6.2 são da superfície das amostras. Para diâmetros superiores a 150 μm, observa-se estruturas lamelares com regiões regulares e irregulares. Para os diâmetros inferiores a 150 μm, a estrutura é apenas irregular. Verifica-se que as gotículas são compostas de vários grãos que possuem diferentes direções de crescimento, podendo ser distintos claramente por seus respectivos contornos.

Figura 6.3 - Imagens de MEV da liga eutética BiCd da amostra solidificada em $1g$.



Fase clara: rica em bismuto; fase escura: rica em cádmio.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.3 apresenta as imagens obtidas no MEV da amostra solidificada em gravidade terrestre ($1g$). Nessa amostra, foi realizado o procedimento metalográfico e observa-se a presença de duas fases, uma clara e outra escura, que corresponde ao bismuto e ao cádmio, respectivamente. Nota-se uma certa uma direção de crescimento das fases, apresentando algumas regiões lamelares, porém a estrutura é predominan-

temente irregular. Com aumentos maiores observa-se que houve um arrancamento da fase escura, provavelmente causado pelo lixamento e/ou polimento.

A Tabela 6.1 mostra a composição média dos elementos presentes nas amostras obtidas em microgravidade e em $1g$, determinados pela análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Apresenta-se, também, a composição eutética do diagrama de fases para comparação. Observa-se que a amostra solidificada em $1g$ exibe uma composição diferente da eutética, cerca de 10% em peso. Isso pode ter ocorrido devido à segregação dos elementos durante a solidificação da liga, onde a composição ao longo da amostra pode não se manter constante por causa da redistribuição de soluto e solvente no meio. Posteriormente, realizou-se uma análise de EDX em diversas regiões da amostra $1g$ sem lixamento e polimento e averiguou-se que a composição da liga é $66,4 \pm 3,6$ %p. de bismuto e $33,6 \pm 3,6$ %p. de cádmio. Nas amostras obtidas em microgravidade (*drop tube*), observa-se a composição também foi diferente da eutética, variando em cerca de 3 a 4% em peso.

Tabela 6.1 - Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da liga eutética BiCd

	Diâmetro	Bi (% p.)	Cd (% p.)
Diagrama de fases	–	60,0	40,0
$1g$	–	$69,2 \pm 0,8$	$30,8 \pm 0,8$
μg (*Drop Tube*)	$50 \leq D \leq 150$	$56,1 \pm 1,7$	$43,9 \pm 1,7$
	$150 \leq D \leq 300$	$56,8 \pm 1,6$	$43,2 \pm 1,6$
	$300 \leq D \leq 450$	$57,1 \pm 3,2$	$42,9 \pm 3,2$

Optou-se por utilizar a análise de densimetria para confirmar a composição da liga, pois a técnica de caracterização por EDX traz apenas informações referentes à superfície do material. A análise de densimetria utiliza as medições da massa real e aparente do monólito a ser avaliado para o cálculo da densidade e consequente composição do material, utilizando as Equações 4.3 e 4.5. Para isso, escolheu-se três amostras aleatórias e realizou-se três medições para m_S e m_{ap}. A Tabela 6.2 apresenta o resultado da composição da liga eutética BiCd calculado por densimetria. Constata-se que, apesar da variação de composição das amostras, a média é próxima à eutética e, portanto, confirma-se a veracidade da proporção de cada elemento na produção da liga. Comparando-se com a liga BiSn no qual foram selecionados discos cortados a partir da liga produzida, as amostras escolhidas para a análise de densimetria da liga BiCd eram menores, pois já tinham sido cortadas para o ensaio

no *drop tube*. Isso explica a variação de composição nos resultados, porque quanto menor o volume do monólito a ser averiguado, maior a probabilidade de se escolher uma região com mais concentração de soluto ou solvente, não representando a realidade composicional total da liga.

Tabela 6.2 - Composição dos elementos presentes na liga BiCd eutético calculado por densimetria.

	Bi (% p.)	Cd (% p.)
Amostra 1	63,2	36,8
Amostra 2	59,8	40,2
Amostra 3	53,6	46,4
Média	**58,9**	**41,1**

Durante a solidificação em microgravidade espera-se que as amostras sejam mais homogêneas, por causa de alguns fatores, como:

- na microgravidade as correntes convectivas não atuam e, portanto, a redistribuição de soluto e solvente causada pela diferença de densidade dos elementos não ocorre;
- a amostra é solidificada sem a presença de um molde, favorecendo a nucleação homogênea;
- as amostras são pequenas esferas e, consequentemente, possuem relativamente pouca massa;
- o tempo de solidificação é curto (cerca de 1 segundo).

Considerando-se que na liga produzida houve uma variação da composição eutética ao longo de seu comprimento, devido à segregação dos elementos, e que na amostra solidificada em $1g$ observa-se uma maior concentração de bismuto, conclui-se que o material da amostra solidificada em microgravidade pode ter sido extraída da região com menor concentração de bismuto. Entretanto, observa-se em ambas as análises de MEV e EDX as amostras obtidas em microgravidade são mais homogêneas e uniformes do àquelas solidificadas em $1g$.

6.1.2 Difração de Raios X

A Figura 6.4 apresenta o gráfico de difração de raios X das amostras da liga eutética BiCd obtidas em *drop tube* (μg) e daquela obtida em gravidade normal terrestre ($1g$). Utilizou-se o programa "HighScore" (versão 3.0.1) produzido pela "PANalytical" para identificar os picos e obter as fichas referências dos respectivos elementos. Cucka e Barrett (1962) e Rossmanith (1978) descrevem, respectivamente, os parâmetros de rede e os grupos funcionais do Bismuto e do Cádmio (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 - Parâmetros de estrutura dos elementos bismuto e cádmio.

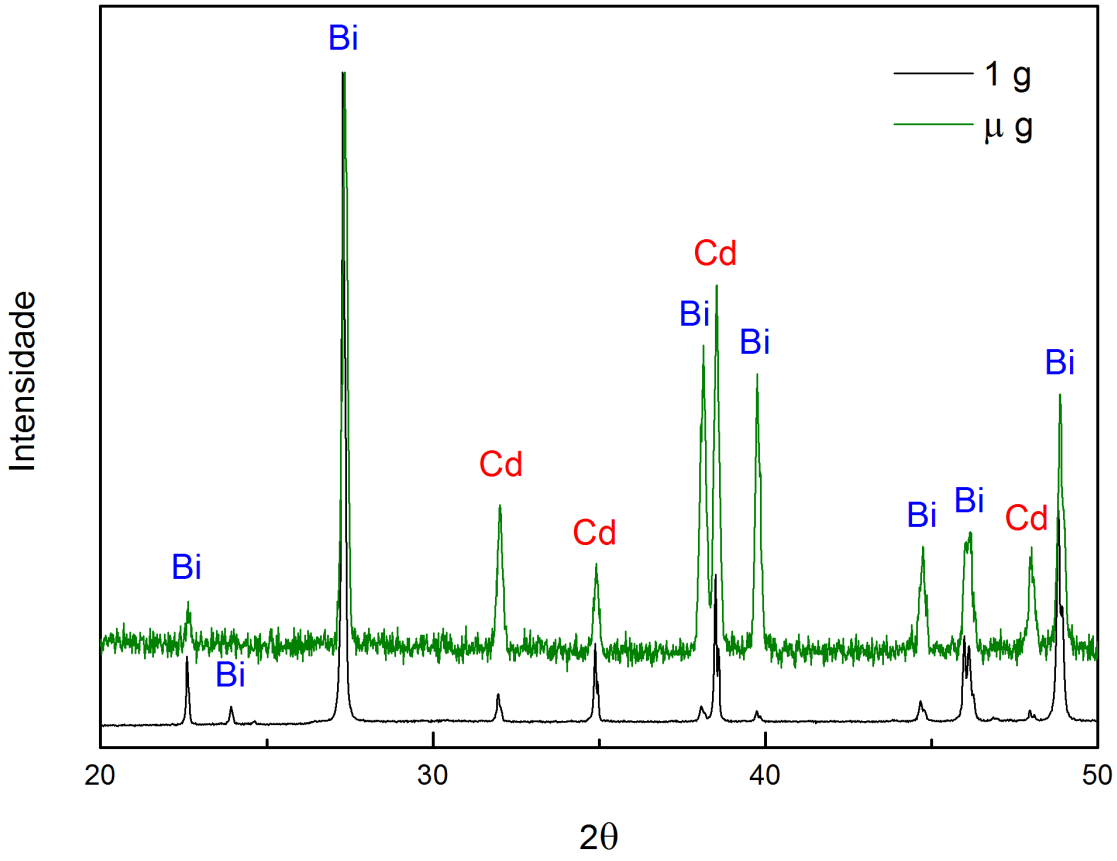
		Bismuto	Cádmio
Sistema cristalino		Romboédrico	Hexagonal
Grupo espacial		R-3m	P63/mmc
Parâmetros da célula unitária	a (Å)	4,535	2,977
	b (Å)	4,535	2,977
	c (Å)	11,814	5,612
	α (°)	90	90
	β (°)	90	90
	γ (°)	120	120

Fonte: Cucka e Barrett (1962), Rossmanith (1978).

Como a amostra solidificada em microgravidade é composta por diversas esferas, seu difratograma apresenta maior ruído. Observa-se que os picos das amostras $1g$ e μg são coincidentes. Conclui-se que não houve alteração nas estruturas dos elementos, como parâmetro de rede e sistema cristalino, entre as amostras solidificadas em microgravidade e em gravidade terrestre. Neste trabalho, houve uma perspectiva de realização da técnica de DRX convencional e de ângulo rasante para determinar quantitativamente as fases presentes nos materiais (CULLITY; STOCK, 2001). No entanto, percebeu-se que para a consolidação dessa análise é necessário aplicar-se um estudo mais aprofundado.

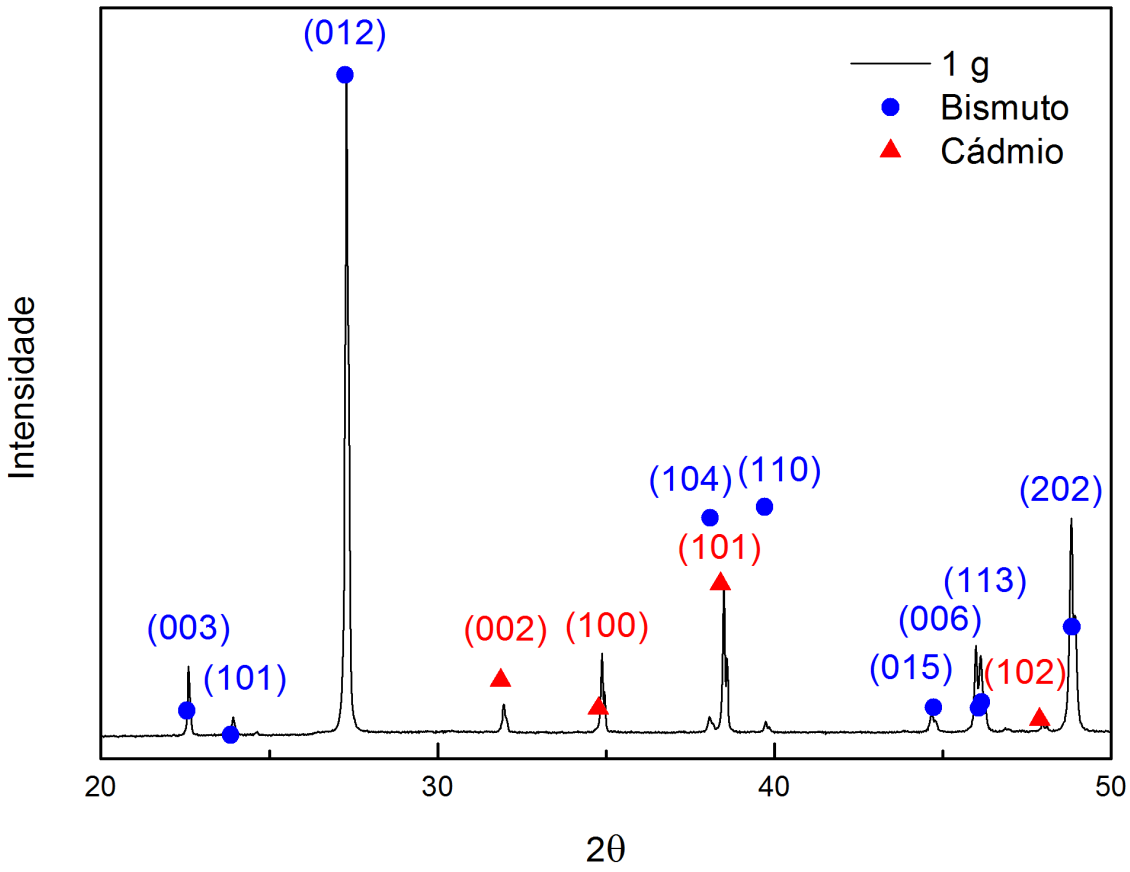
A Figura 6.5 apresenta a os planos de difração de raios X do bismuto e cádmio e picos fornecidos pelas fichas referência dos respectivos elementos, descritos em Cucka e Barrett (1962) e Rossmanith (1978).

Figura 6.4 - Difração de Raios X da liga eutética BiCd em microgravidade e em $1g$.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.5 - Planos de difração de raios X e picos referência do bismuto e cádmio.



Fonte: Produção do autor.

6.1.3 Transferência de calor por condução

Como não foi realizado filmagem em alta velocidade para determinar uma média da velocidade inicial, utilizou-se o trabalho de Toledo et al. (2014) como base para esse parâmetro. Admitiu-se que todas as gotículas obtidas nos ensaios tiveram a mesma velocidade inicial, $v_0 = 0,3\ m/s$. Para obter o perfil de velocidade das gotículas em função do tempo, substituiu-se a Equação 5.17 na 5.15, resolvendo-a numericamente. Para isso, utilizou-se os parâmetros da Tabela 6.4. Admitiu-se que todas as gotículas foram solidificadas ao ar, apesar do tubo ser preenchido com gás nitrogênio e, portanto, o fluido em questão é o ar.

Tabela 6.4 - Parâmetros para cálculo do perfil de velocidade da liga eutética BiCd.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Massa específica da liga	ρ_s	9310	$kg.m^{-3}$
Massa específica do ar	ρ_f	1 (355 K)	$kg.m^{-3}$
Viscosidade cinemática do ar	ν_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$m^2.s^{-1}$
Aceleração da gravidade	g	9,8	$m.s^{-2}$
Velocidade inicial	v_0	0,3	$m.s^{-1}$
Diâmetro das gotículas	D	100 – 900	μm

Fonte: Bird et al. (2004), Incropera et al. (2008), Çengel (2010).

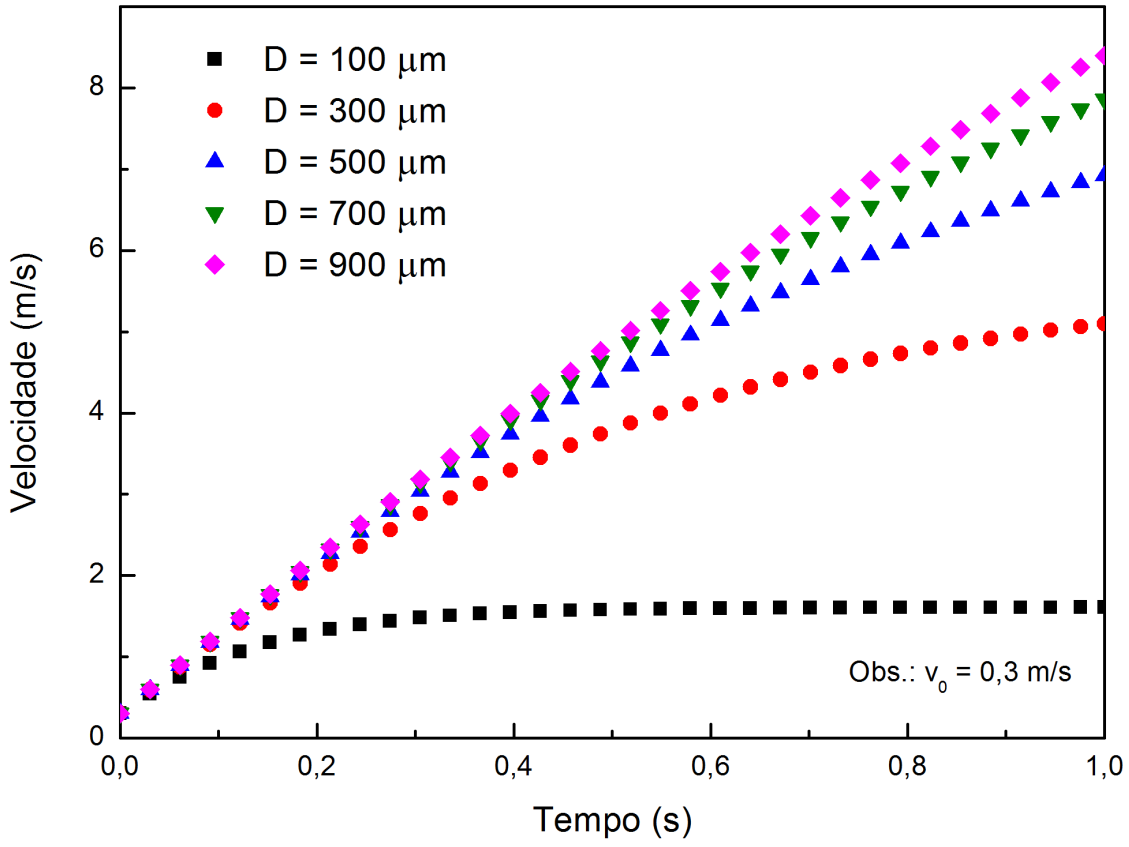
Para a resolução da equação, considerou-se a viscosidade cinemática do ar (ν_f) como uma constante, utilizando a média entre a temperatura da superfície da amostra e a temperatura ambiente para determinar seu valor.

Utilizou-se o *software* "Microsoft Office Excel 2013" para desenvolver a resolução das equações.

A Figura 6.6, apresenta o gráfico da velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas.

Determinada a velocidade em função do tempo, resolve-se numericamente a Equação 5.26 utilizando os parâmetros da Tabela 6.5.

Figura 6.6 - Velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiCd.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.5 - Parâmetros para cálculo da fração solidificada *versus* tempo de queda da liga eutética BiCd.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Temperatura da superfície da esfera	T_s	418	K
Temperatura do ar	T_f	293	K
Massa específica da liga	ρ_s	9310	$kg.m^{-3}$
Entalpia da liga	ΔH	33200	$J.kg^{-1}$
Calor específico do ar	c_{p_f}	$1,009.10^3$ (355 K)	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Condutividade térmica do ar	k_f	$2,99.10^{-2}$ (355 K)	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Viscosidade cinemática do ar	ν_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$m^2.s^{-1}$
Viscosidade dinâmica do ar	μ_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
Diâmetro das gotículas	D	100 – 900	μm

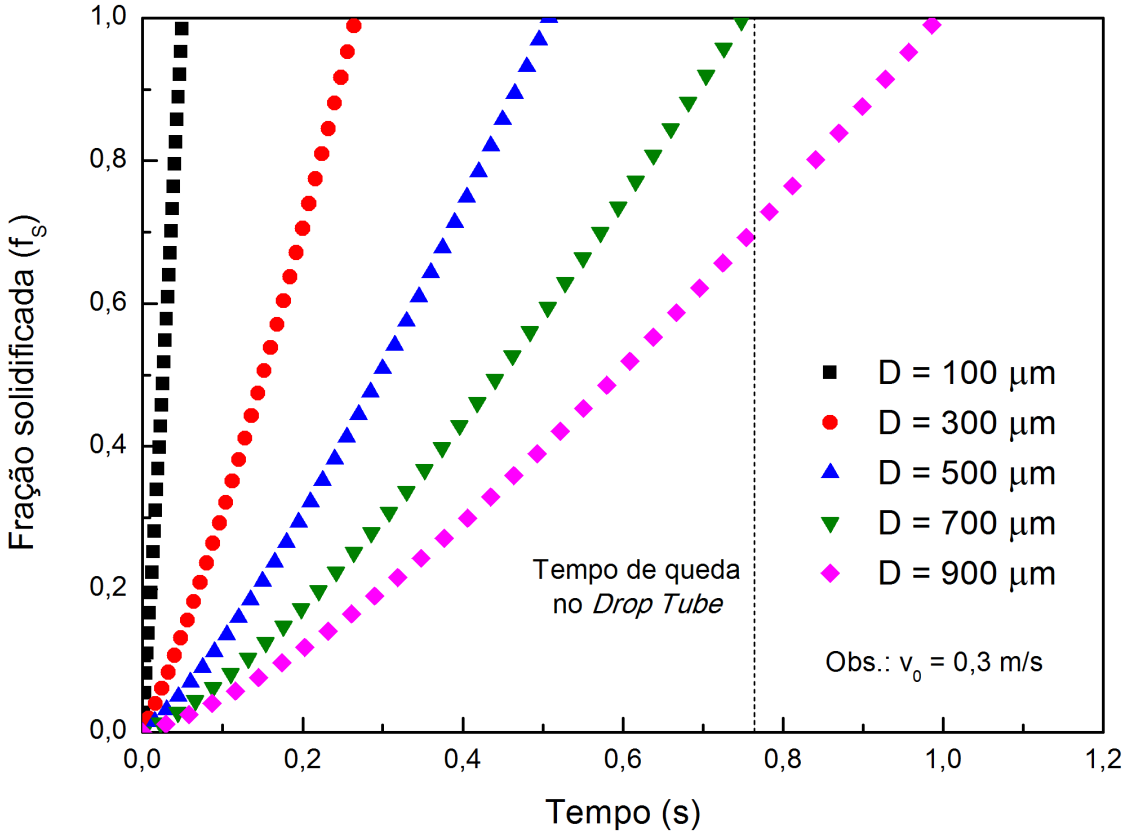
Fonte: Bird et al. (2004), Incropera et al. (2008), Çengel (2010).

A Figura 6.7 apresenta o gráfico da fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas. Observa-se que, com uma velocidade inicial de 0,3 m/s, é possível obter gotículas da liga eutética $Bi_{60}Cd_{40}$ % p. com diâmetros iguais e inferiores a 700 μm solidificadas durante a queda livre de um *drop tube* de 3 metros.

A velocidade inicial tem grande influência no tempo de solidificação da amostra. A Figura 6.8 mostra que o tempo correspondente a $f_S = 1$ (amostra totalmente solidificada) é inversamente proporcional à velocidade inicial (v_0) para uma gotícula de $D = 500$ μm, por exemplo. Dessa forma, quanto maior a velocidade inicial, menor o tempo de solidificação das amostras. Em outras palavras, diminuindo-se a velocidade inicial, as curvas da Figura 6.7 serão deslocadas para a direita e obtêm-se gotículas com diâmetros menores. De acordo com o histograma (Figura 6.1), foram obtidas amostras com diâmetros de até 450 μm, aproximadamente. Isso indica que a pressão de disparo de 35 kPa utilizada nos experimentos é inferior a 0,3 m/s, uma vez que foram obtidas amostras com diâmetros inferiores a 700 μm.

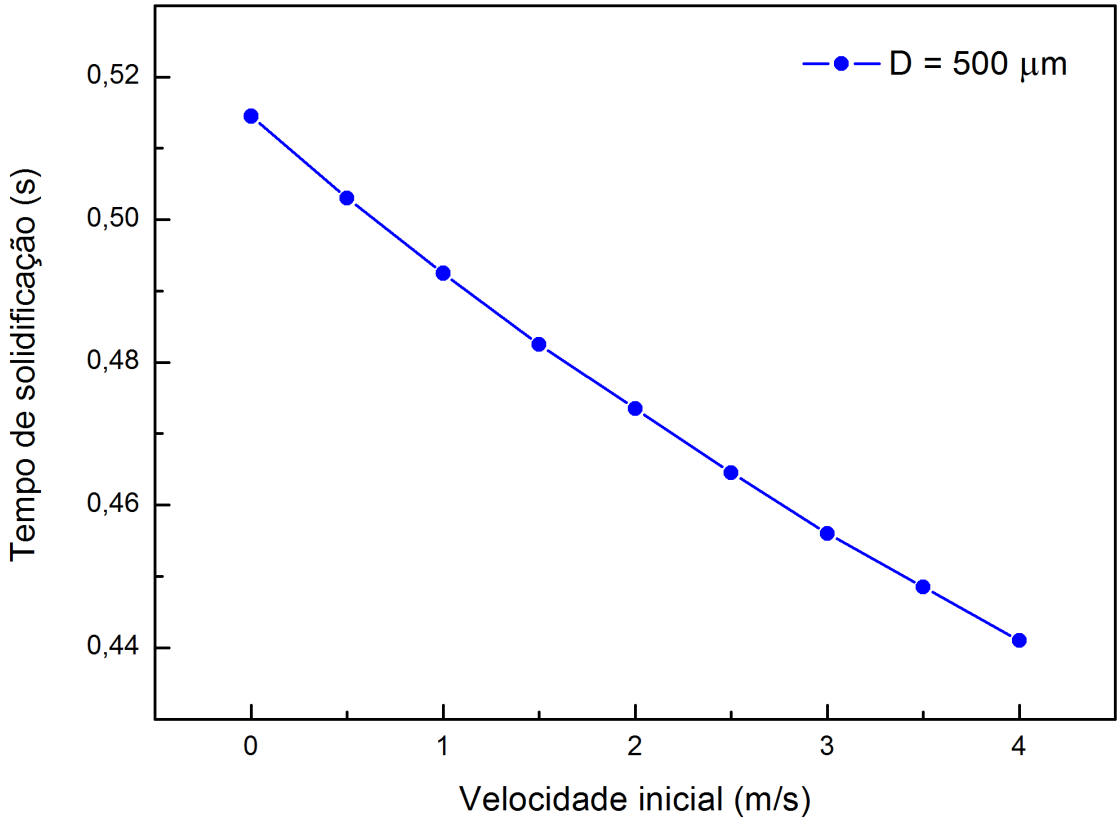
Conclui-se que os resultados teóricos de transferência de calor por condução não estão em total concordância com os resultados experimentais. A causa é a relativa simplicidade do modelo matemático, que não considera fatores importantes que influenciam nos resultados experimentais, tais como o diâmetro do furo da ampola e a viscosidade da liga quando ocorre o disparo. Porém, o modelo revela-se um ótimo indicador dos possíveis diâmetros das gotículas que podem ser obtidas no *drop tube*.

Figura 6.7 - Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiCd.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.8 - Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para a gotícula de $D = 500\ \mu m$ da liga eutética de BiCd.



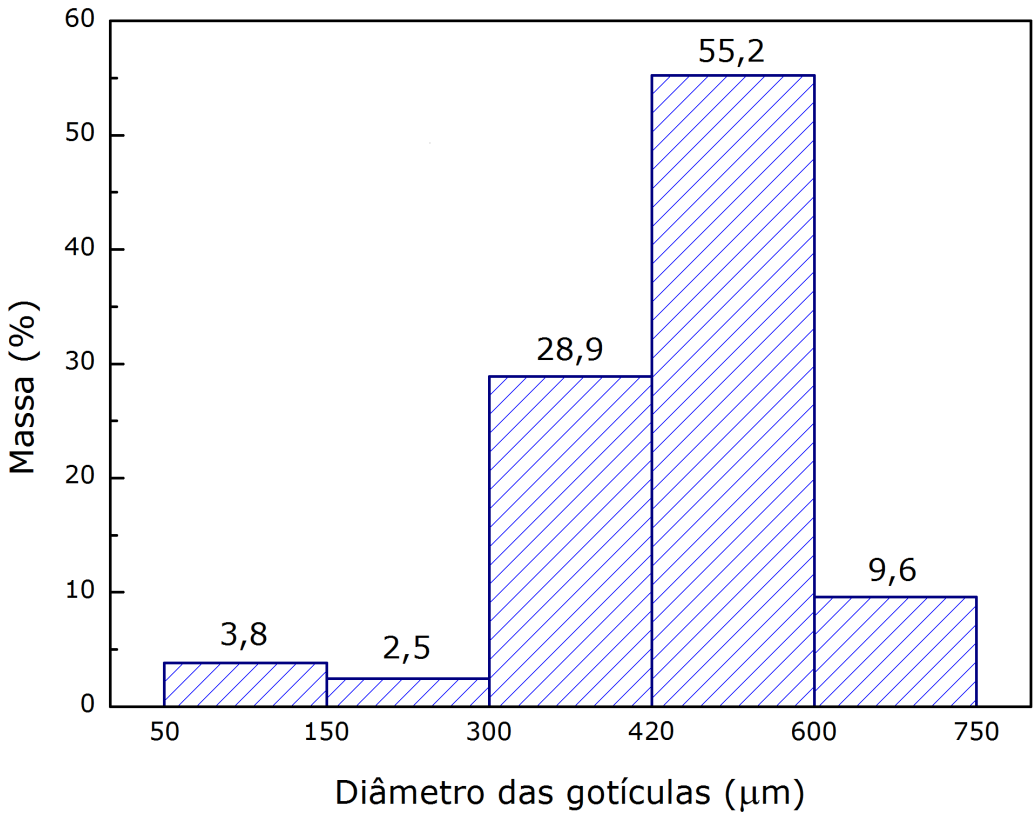
Fonte: Produção do autor.

6.2 Liga Bismuto-Estanho eutético

6.2.1 Análises Microestruturais

Aplicou-se, para a liga BiSn eutético, os mesmos procedimentos e análises utilizados na liga eutética BiCd. A Figura 6.9 apresenta um histograma das gotículas, determinado através do peso relativo para cada faixa de diâmetro pré-estabelecida das amostras obtidas em microgravidade da liga eutética BiSn. Observa-se no histograma que cerca de 55% das gotículas obtidas no *drop tube* tiveram diâmetro entre 420 e 600 μm. Em comparação com a liga BiCd, a liga BiSn apresentou, de maneira geral, esferas com diâmetros maiores.

Figura 6.9 - Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no *drop tube* da liga eutética de BiSn.



Fonte: Produção do autor.

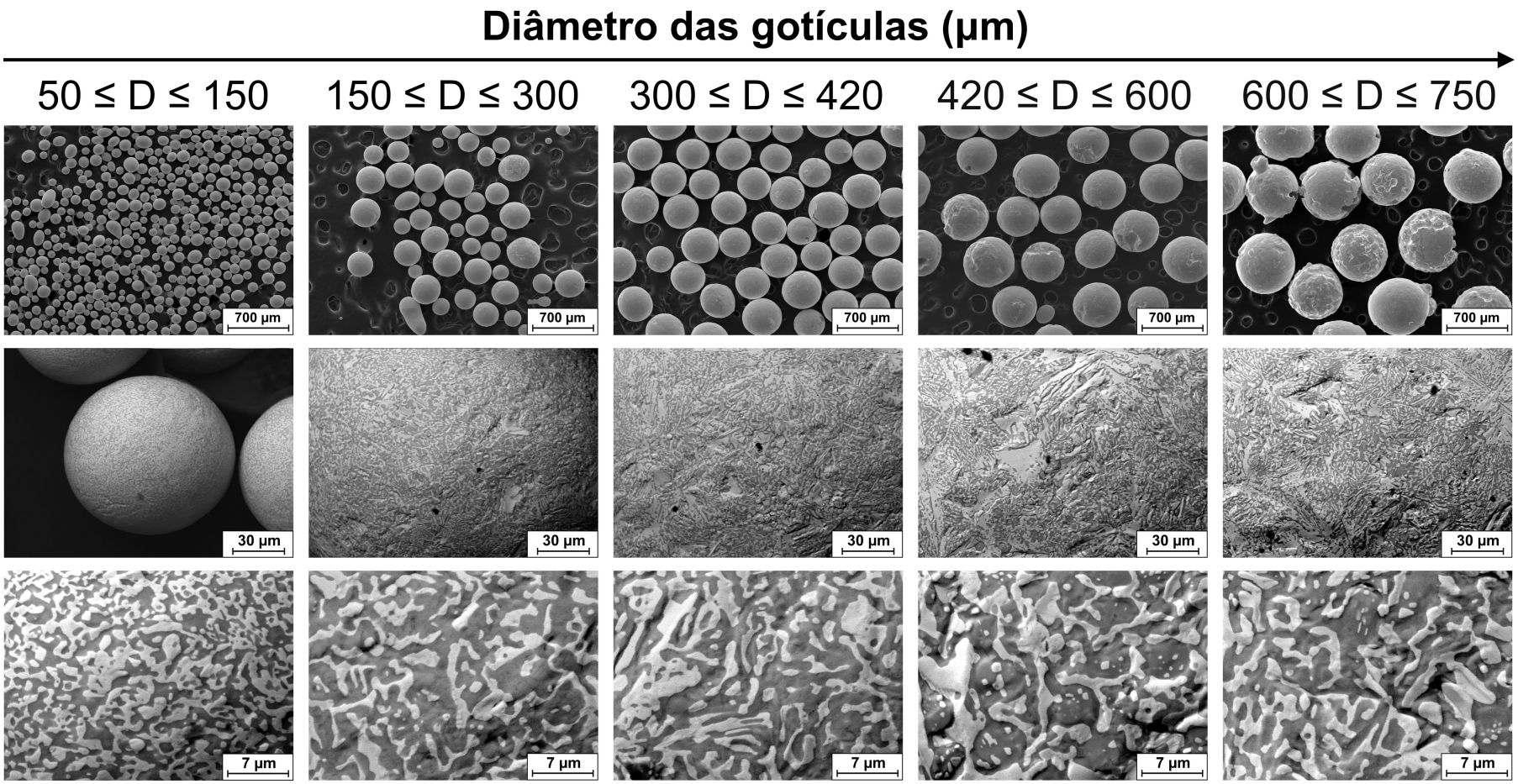
A Figura 6.10 apresenta as imagens de elétrons retro-espalhados das amostras obtidas em microgravidade da liga eutética BiSn. Da mesma forma que na liga BiCd eutético, verifica-se a presença de duas fases nas micrografias: uma fase clara e outra escura. De acordo com o diagrama de fases da liga (Figura 3.8), a solubilidade do bismuto no estanho é 21% e do estanho no bismuto é mínima (cerca de 0,1%). Sabendo-se que o número atômico do bismuto é 83 e do estanho 50, conclui-se que a fase clara é aquela rica em bismuto e a fase escura, rica em estanho.

Todas as micrografias das gotículas da liga BiSn eutético apresentam uma estrutura irregular, sem a presença de lamelas. As amostras com diâmetro entre 50 e 150 μm exibem uma microestrutura mais refinada em relação às demais. As esferas com diâmetro entre 600 e 750 μm apresentam um aspecto mais danificado, provavelmente devido ao tempo insuficiente de solidificação e/ou ao impacto da queda das amostras no coletor do tubo. As imagens da Figura 6.10 são apenas da superfície da amostra, sem lixamento ou polimento prévio.

As imagens obtidas no MEV da amostra solidificada em gravidade terrestre ($1g$) é mostrada na Figura 6.11. Observa-se uma composição heterogênea com regiões grosseiras, formadas por placas de bismuto e ilhas de estanho, e regiões refinadas, com uma estrutura irregular sem uma direção específica de crescimento e sem a presença de lamelas.

Comparando-se as estruturas das amostras de $1g$ e μg da liga eutética BiSn, verifica-se que a amostra $1g$ possui uma certa organização e apresenta heterogeneidades macroscópicas como placas de Bi e ilhas de Sn. As amostras solidificadas em μg possuem uma estrutura mais uniforme, apesar da irregularidade, sem a presença de placas e ilhas, confirmando a teoria de que na microgravidade as estruturas adquirem um carácter mais homogêneo do que na gravidade terrestre.

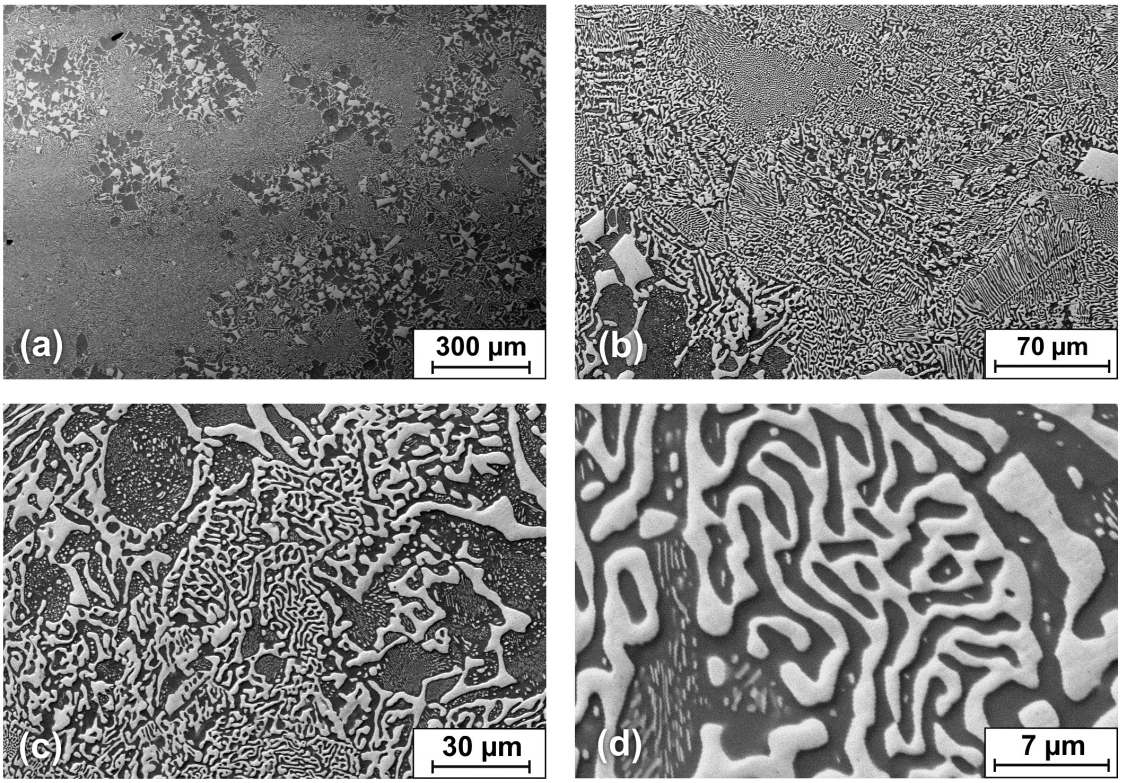
Figura 6.10 - Imagens obtidas por MEV da liga eutética BiSn das gotículas coletadas no *drop tube*.



Fase clara: rica em bismuto; fase escura: rica em estanho.

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.11 - Imagens de MEV da liga eutética BiSn da amostra solidificada em $1g$.



Fase clara: rica em bismuto; fase escura: rica em estanho.

Fonte: Produção do autor.

A Tabela 6.6 apresenta a análise de EDX das amostras obtidas em $1g$ e μg, bem como a composição eutética do diagrama de fases para comparação. Observa-se que a amostra solidificada em $1g$ possui uma diferença de cerca de 5% em peso da composição eutética. Essa alteração pode ser causada pela segregação dos elementos durante a produção da liga, na qual a composição ao longo do material solidificado pode não se manter constante devido à redistribuição de soluto durante a solidificação; ou ao arrancamento e consequente espalhamento superficial do elemento mais mole, no caso, do estanho, causado pelo corte, lixamento e/ou polimento.

Nas amostras obtidas em *drop tube* observa-se que as esferas com diâmetros entre 50 e 150 μm possuem composição muito próxima à eutética, porém as gotículas das demais faixas de diâmetros possuem uma diferença de 4 a 8% em peso da composição eutética do diagrama de fases. Destaca-se a faixa de $420 \leq D \leq 600$ que, ao contrário das demais amostras, a composição do estanho foi maior que do bismuto.

Tabela 6.6 - Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) da liga eutética BiSn

	Diâmetro	Bi (% p.)	Sn (% p.)
Diagrama de fases	–	57,0	43,0
$1g$	–	$51,8 \pm 0,3$	$48,2 \pm 0,3$
μg (*Drop Tube*)	$50 \leq D \leq 150$	$56,7 \pm 0,7$	$43,3 \pm 0,7$
	$150 \leq D \leq 300$	$52,9 \pm 1,5$	$47,1 \pm 1,5$
	$300 \leq D \leq 420$	$50,2 \pm 2,3$	$49,8 \pm 2,3$
	$420 \leq D \leq 600$	$48,8 \pm 0,9$	$51,2 \pm 0,9$
	$600 \leq D \leq 750$	$50,6 \pm 2,4$	$49,4 \pm 2,4$

Como a análise de EDX traz apenas informações superficiais das amostras (profundidade do feixe é de cerca de um micrometro para energia de 15kV), foi realizado análise de densimetria de três amostras aleatórias em formato de discos, cortadas a partir da carga produzida para se verificar quantitativamente a composição relativa dos elementos presentes no volume do material a partir da densidade do material, havendo maior confiabilidade nos resultados de composição da liga. A Tabela 6.7 apresenta a composição relativa calculada pela densidade utilizando as Equações 4.3 e 4.5.

Tabela 6.7 - Composição dos elementos presentes na liga BiSn eutético calculado por densimetria.

	Bi (% p.)	Sn (% p.)
Amostra 1	57,7	42,3
Amostra 2	57,5	42,5
Amostra 3	57,9	42,1
Média	**57,7**	**42,3**

Verifica-se que a composição das amostras medidas por densimetria é próxima à eutética. Conclui-se que a análise de EDX da amostra $1g$ não representa a composição da carga como um todo, mas apenas uma fração superficial da liga, que pode variar devido a diversos fatores. As esferas solidificadas em μg mostram uma variação da composição no EDX devido seu tamanho, que é relativamente pequeno, e representa uma fração minúscula da liga produzida.

6.2.2 Difração de Raios X

A Figura 6.12 apresenta o gráfico de Difração de Raios X das amostras da liga eutética BiSn obtidas em *drop tube* (μg) e daquela obtida em $1g$. Cucka e Barrett (1962) e Lee e Raynor (1954) descrevem, respectivamente, os parâmetros de rede e os grupos funcionais do Bismuto e do Estanho (Tabela 6.8). De acordo com a estrutura informada no difratograma, o estanho presente nas amostras é o estanho branco (Sn-β).

Tabela 6.8 - Parâmetros de estrutura dos elementos bismuto e estanho.

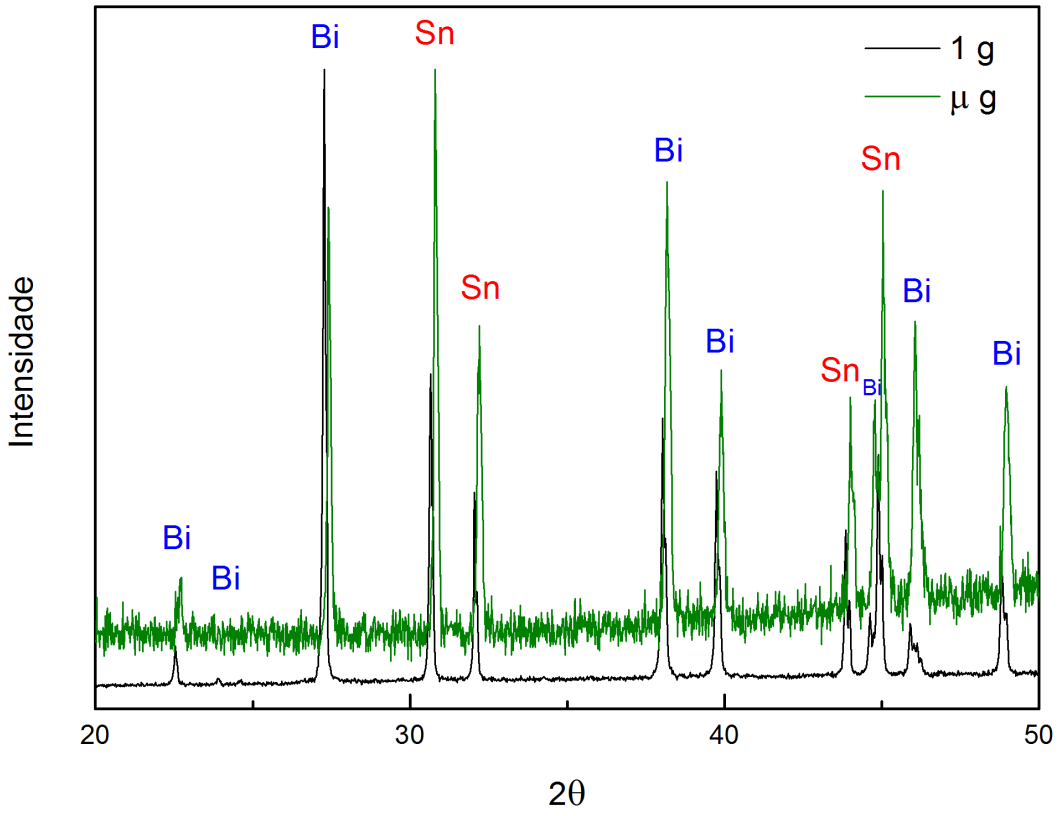
		Bismuto	Estanho
Sistema cristalino		Romboédrico	Tetragonal
Grupo espacial		R-3m	I41/amd
Parâmetros da célula unitária	a (Å)	4,535	5,5316
	b (Å)	4,535	5,5316
	c (Å)	11,814	3,1813
	α (°)	90	90
	β (°)	90	90
	γ (°)	120	90

Fonte: Cucka e Barrett (1962), Lee e Raynor (1954).

Da mesma forma que na liga BiCd, observa-se que os picos das amostras $1g$ e μg da liga BiSn são coincidentes, indicando que não houve alteração nos parâmetros de rede e sistema cristalino entre os diferentes processos de solidificação. Verifica-se claramente que o pico mais intenso na amostras $1g$ é o Bi, porém na amostra μg o pico mais intenso é o Sn. O pico de maior intensidade representa o plano de difração característico do elemento ou composto de maior quantidade no material. A liga foi produzida com $Bi_{57}Sn_{43}$ (%p.), porém observa-se na análise de EDX (Tabela 6.6) que as gotículas com diâmetros entre $420 \leq D \leq 600$ tiveram mais quantidade de estanho presente e, além disso, no histograma (Figura 6.9) essa mesma faixa de diâmetro representa as gotículas com maior quantidade das amostras obtidas em microgravidade. Portanto, a análise de Difração de Raios X está em concordância com as demais caracterizações.

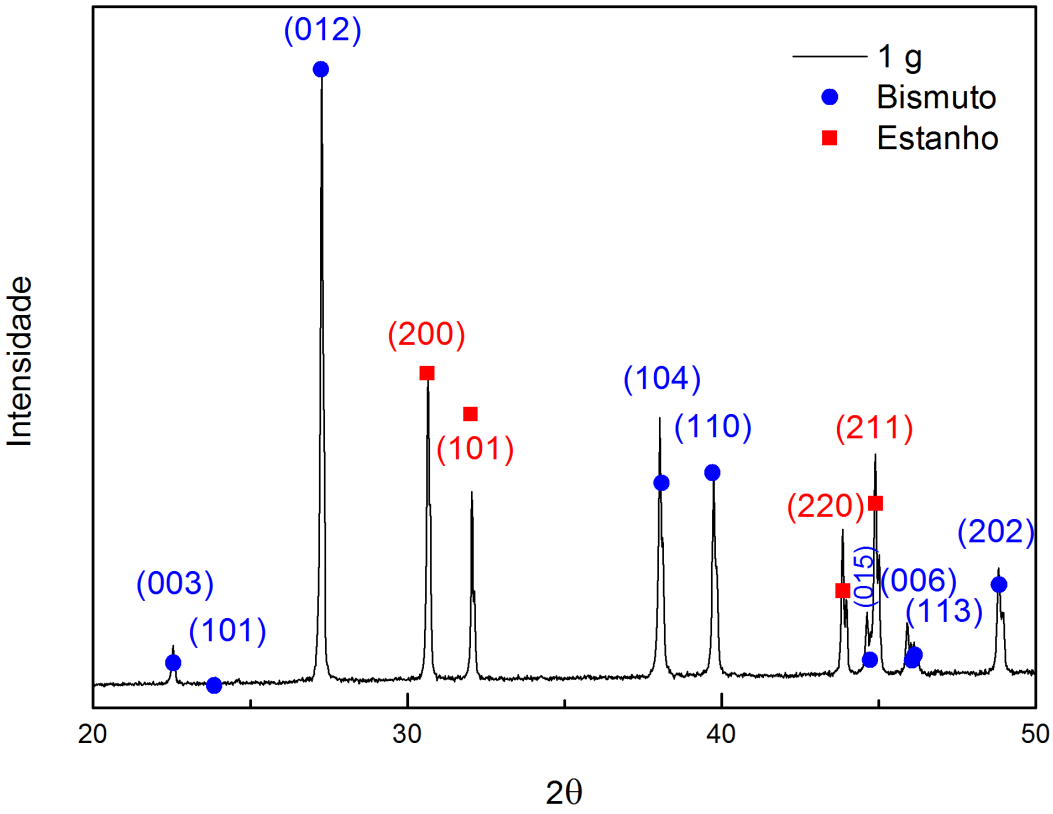
A Figura 6.13 apresenta os planos de difração de raios X do bismuto e estanho e picos fornecidos pelas fichas referência dos respectivos elementos (CUCKA; BARRETT, 1962; LEE; RAYNOR, 1954).

Figura 6.12 - Difração de Raios X da liga eutética BiSn em microgravidade e em $1g$.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.13 - Planos de difração de raios X e picos teóricos da liga eutética BiSn.



Fonte: Produção do autor.

6.2.3 Transferência de calor por condução

Adotou-se o mesmo procedimento de cálculo utilizado na liga eutética BiCd para a liga eutética BiSn. Utilizando os parâmetros da Tabela 6.9 resolveu-se numericamente a Equação 5.15, obtendo-se o perfil de velocidade das gotículas em função do tempo. Da mesma forma que na liga BiCd, admitiu-se para a liga BiSn que a $v_0 = 0,3\ m/s$ e que todas as gotículas foram solidificadas ao ar. A Figura 6.14, apresenta o gráfico da velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas.

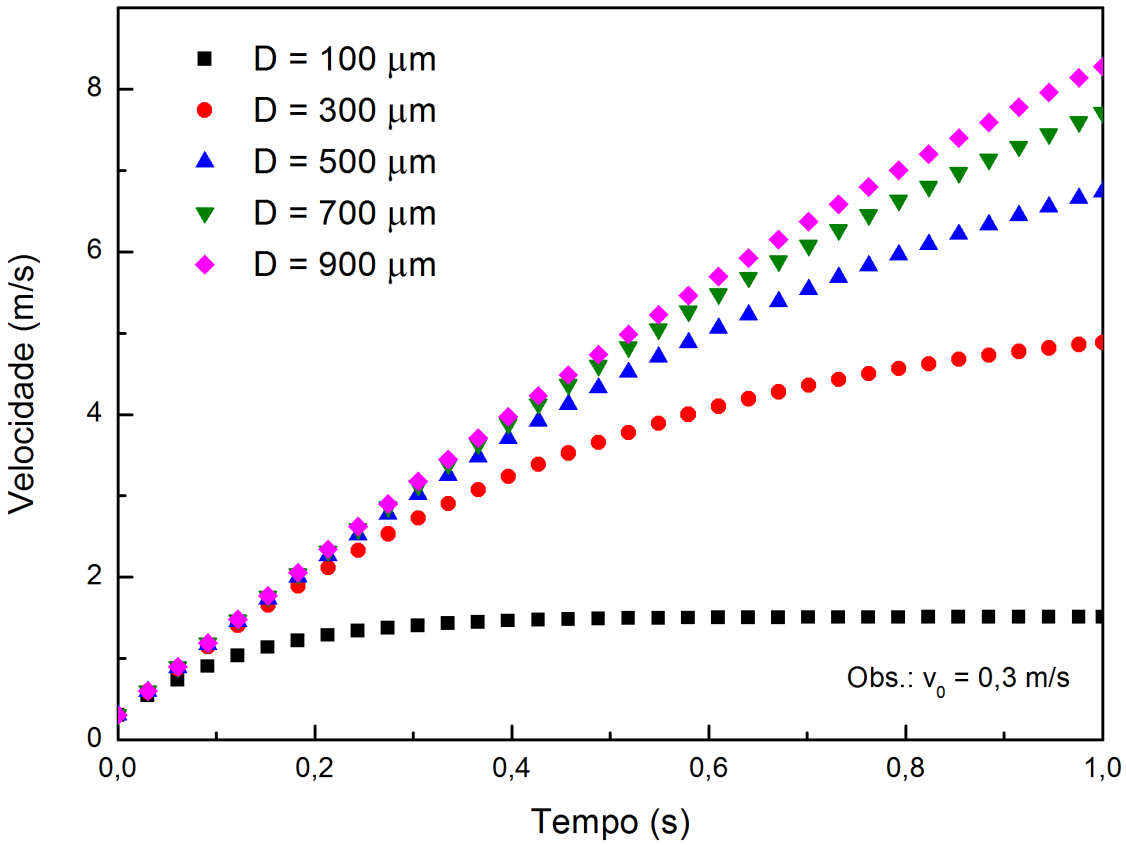
Tabela 6.9 - Parâmetros para cálculo do perfil de velocidade da liga eutética BiSn.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Massa específica da liga	ρ_s	8560	$kg.m^{-3}$
Massa específica do ar	ρ_f	1 (355 K)	$kg.m^{-3}$
Viscosidade cinemática do ar	ν_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$m^2.s^{-1}$
Aceleração da gravidade	g	9,8	$m.s^{-2}$
Velocidade inicial	v_0	0,3	$m.s^{-1}$
Diâmetro das gotículas	D	100 – 900	μm

Fonte: Bird et al. (2004), Incropera et al. (2008), Çengel (2010).

Determinada a velocidade em função do tempo, resolve-se numericamente a Equação 5.26 utilizando os parâmetros da Tabela 6.10 para obter-se o gráfico de fração solidificada em função do tempo de queda para diversos diâmetros de gotículas, apresentado na Figura 6.15. De acordo com o gráfico, não seria possível obter gotículas da liga eutética BiSn com diâmetros de 700 μm durante a queda livre de 3 metros num *drop tube*, pois não estariam solidificadas. Porém verifica-se nas micrograficas das amostras solidificadas em microgravidade (Figura 6.10) que coletou-se amostras de até 750 μm, aproximadamente. Como o tempo correspondente a $f_S = 1$ (amostra totalmente solidificada) é inversamente proporcional à velocidade inicial (v_0), conclui-se que a pressão de disparo de 70 kPa utilizada nos experimentos é superior a 0,3 m/s.

Figura 6.14 - Velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiSn.



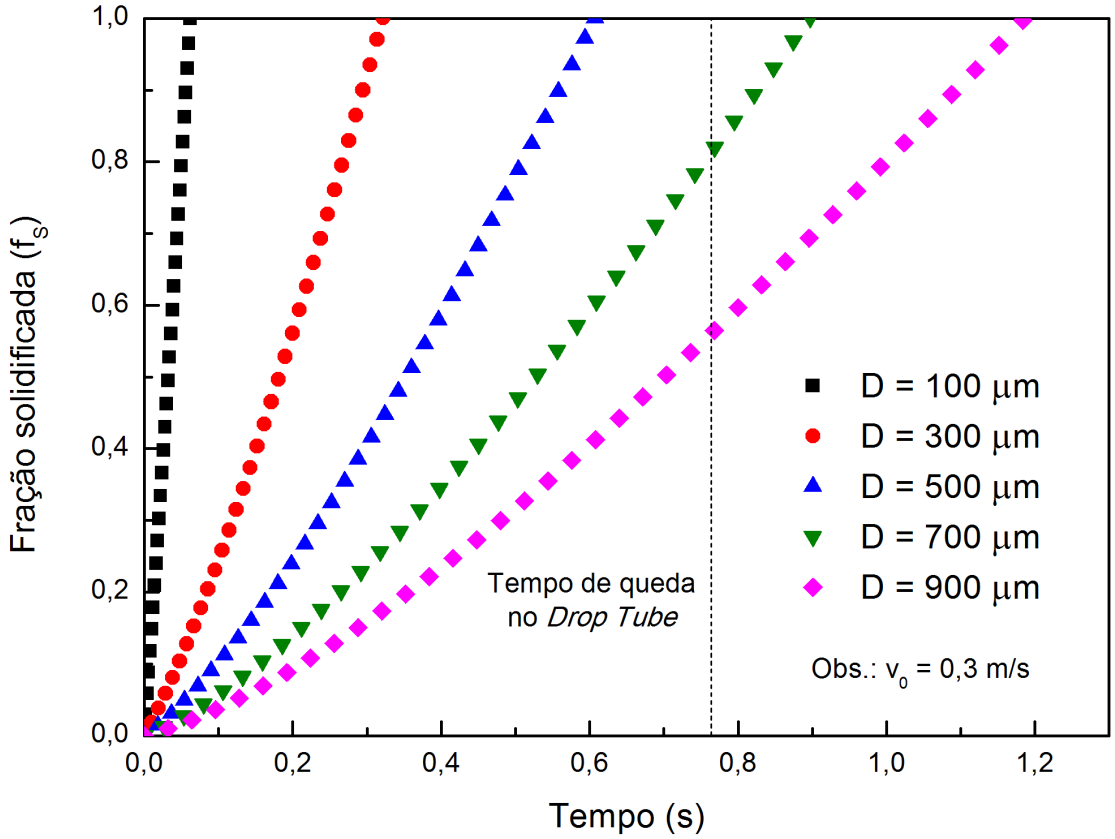
Fonte: Produção do autor.

Tabela 6.10 - Parâmetros para cálculo da fração solidificada *versus* tempo de queda da liga eutética BiSn.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Temperatura da superfície da esfera	T_s	417	K
Temperatura do ar	T_f	293	K
Massa específica da liga	ρ_s	8560	$kg.m^{-3}$
Entalpia da liga	ΔH	44800	$J.kg^{-1}$
Calor específico do ar	c_{p_f}	$1,009.10^3$ (355 K)	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Condutividade térmica do ar	k_f	$2,99.10^{-2}$ (355 K)	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Viscosidade cinemática do ar	ν_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$m^2.s^{-1}$
Viscosidade dinâmica do ar	μ_f	$2,094.10^{-5}$ (355 K)	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
Diâmetro das gotículas	D	100 – 900	μm

Fonte: Bird et al. (2004), Incropera et al. (2008), Çengel (2010).

Figura 6.15 - Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas da liga eutética de BiSn.



Fonte: Produção do autor.

7 CONCLUSÕES

Realizou-se com sucesso os ensaios em microgravidade utilizando um tubo vertical de queda livre de 3 metros pertencente LAS/INPE nas ligas eutéticas BiCd e BiSn. Obteve-se gotículas solidificadas em microgravidade com diâmetro entre 50 e 450 μm para a liga BiCd eutética e entre 50 e 750 μm para a liga BiSn eutética.

Para a liga eutética BiCd, as micrografias das gotículas apresentam estrutura regular e irregular para diâmetros superiores a 150 μm e apenas irregular para diâmetros inferiores a 150 μm. Na amostra solidificada em $1g$ verifica-se uma estrutura predominantemente irregular, com algumas regiões lamelares. As amostras apresentaram diferença da composição eutética devido a segregação dos elementos causada pela redistribuição de soluto e solvente durante a produção da liga. A análise de Difração de Raios X para ambas as amostras solidificadas em $1g$ e μg revelam uma estrutura cristalina romboédrica para o bismuto e hexagonal para o cádmio.

Para liga eutética BiSn, as estruturas de todas as amostras solidificadas em microgravidade apresentam uma estrutura irregular, sem a presença de lamelas. Na amostra solidificada em gravidade terrestre ($1g$) observa-se uma composição heterogênea com regiões grosseiras, formadas por placas de bismuto e ilhas de estanho, e regiões refinadas, com uma estrutura irregular sem a presença de lamelas. Apesar da variação da composição superficial das amostras, a composição volumétrica manteve-se próxima à eutética. Na análise de Difração de Raios X, conclui-se que o bismuto possui uma estrutura cristalina romboédrica e o estanho possui uma estrutura tetragonal (estanho branco ou Sn-β).

Os resultados para ambas as ligas eutéticas de BiCd e BiSn revelam que amostras solidificadas em microgravidade apresentam aspectos mais homogêneos e uniformes do que aquelas solidificadas em gravidade terrestre. Este comportamento certamente ocorreu devido à ausência de fluxos convectivos e favorecimento da nucleação homogênea durante a solidificação em μg. A análise de DRX mostrou que não houve alteração nas estruturas dos elementos entre as amostras solidificadas em $1g$ e μg para as duas ligas estudadas.

A análise teórica de transferência de calor durante o processo de solidificação em microgravidade mostrou que, para a liga eutética de BiCd, a pressão de disparo de 35 kPa proporciona uma velocidade inferior a 0,3 m/s e, para a liga eutética de BiSn, a pressão de disparo de 70 kPa é superior a 0,3 m/s. Os resultados teóricos obtidos a partir das equações de transferência de calor por condução não estão em

total concordância com os resultados experimentais, pois esse modelo é de certa maneira simples, tomando como fator variável apenas a velocidade inicial da esfera durante a queda e não levando em consideração o diâmetro do furo da ampola e a viscosidade da liga quando ocorre o disparo, fatores que influenciam grandemente nos dados obtidos. Porém o modelo de transferência de calor para as ligas eutéticas é plausível dentro de suas limitações, revelando-se um ótimo indicador dos possíveis diâmetros das gotículas que podem ser obtidas no *drop tube*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. **Microgravidade**. 2008. Disponível em: <http://site.aeb.gov.br/mini.php?secao=microgravidade>. Acesso em: 30 janeiro 2013. 14, 15, 17

ALONSO, M.; FINN, E. J. **Física**: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. ISBN 9788521200383. 3, 5, 44

AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N.; BOSCHETTI, C.; TOLEDO, R. C.; MATTOS, M. B. Drop tube for containerless solidification under microgravity environment. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLODY, 6., 2007, Búzios, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Búzios, 2007. 9, 39

AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; TOLEDO, R. C.; FREITAS, F. E.; BANDEIRA, I. N. Performance of a solidification furnace developed for sounding rockets. **Microgravity Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 427–432, 2011. DOI: 10.1007/s12217-011-9263-8. 10, 33

AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; TOLEDO, R. C.; FREITAS, F. E.; CASTILHO, F. F.; BANDEIRA, I. N. Solidification furnace for microgravity experiments on sounding rockets. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 4, n. 2, p. 237–240, 2012. DOI: 10.5028/jatm.2012.04021412. 10

BIRD, R. B.; STWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LCT, 2004. ISBN 8521613938. 51, 52, 53, 63, 65, 76, 77

BUNTON, G. V.; WEINTROUB, S. The thermal expansion of antimony and bismuth at low temperatures. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 2, n. 1, p. 116–123, 1969. 20

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. Danvers, MA: John Wiley and Sons, 2007. 7 ed., 721 p. 14, 30

CHALMERS, B. **Principles of solidification**. New York, NY: John Wiley, 1964. (Wiley Series on the Science and Technology of Materials). 319 p. 19, 20, 29, 30

CHEN, Y. A.; BANDEIRA, I. N.; ROWE, D. M.; MIN, G. An exact density formula for substitutional solid solution alloys. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 14, p. 1051–1053, 1994. DOI: 10.1007/BF00277036. 44

CORREA, F.; MUSSI, R.; HUMANN, M. L. C.; BANDEIRA, I. N. Brazilian microgravity program: Challenges and perspectives. In: ESA SYMPOSIUM ON EUROPEAN ROCKET AND BALLOON PROGRAMMES AND RELATED RESEARCH, 17., 2005, Norway: Sandefjord. **Proceedings...** Sandefjord, 2005. 9

CUCKA, P.; BARRETT, C. S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 865–872, 1962. DOI: 10.1107/S0365110X62002297. 60, 73

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2001. 678 p. ISBN 0-201-61091-4. 60

ÇENGEL, Y. A. **Transferência de calor e massa**: uma abordagem prática. 4. ed. São Paulo, SP: MCGRAW HILL - ARTMED, 2010. ISBN 8580551277. 51, 52, 53, 63, 65, 76, 77

ESA. **Microgravity**. 2015. European Space Agency, IMPRESS Education. Disponível em: <http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Microgravity/>. Acesso em: 18 maio 2015. 1, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 14, 16

FAVIER, J. J.; HUNT, J. D.; SAHM, P. R. Influence of residual accelerations on fluid physics and materials science experiments. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space**: a european perspective. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. XVIII, p. 637–680. 2, 24

FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B.; OLIVEIRA, N. Os alótropos do estanho: Ocorrências do estanho alfa e as novas soldas sem chumbo usadas em eletrônicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 124–130, 2012. 32, 33

FLEMINGS, M. C. Solidification processing. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 10, p. 2121–2134, 1974. 29, 30

FOX, R. W.; MACDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara, 1988. 632 p. 50

FREITAS, F. E. **Utilização de uma centrífuga de baixo custo para estudo da influência da alta gravidade na solidificação da liga eutética PbSn**. 2011. 34 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) — Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, 2011. Disponível em:

<http://biblioteca.univap.br/dados/000003/0000039D.pdf>. Acesso em: 10 ago 2015. 33, 44

GARCIA, A. **Solidificação**: fundamentos e aplicações. Campinas, SP: UNICAMP, 2001. (Coleção Livro-Texto). 399 p. ISBN 85-268-0523-1. 2, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 30

HALLIDAY, D. **Fundamentos de física**: mecânica. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: LCT, 1994. 47, 49

_____. **Fundamentos de física**: gravitação, ondas e termodinâmica. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LCT, 2009. 3, 5, 44

HAMACHER, H.; FITTON, B.; KINGDON, J. The environment of earth-orbiting systems. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space**: a european perspective. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. I, p. 1–50. 1, 4, 8, 9, 10

HURLE, D. T. J.; MÜLLER, G.; NITSCHE, R. Crystal growth from the melt. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space**: a european perspective. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. X, p. 313–354. 14

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e da massa**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008. ISBN 8521615841. 63, 65, 76, 77

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**. 3. ed. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 1992. 316 p.

LEE, J. A.; RAYNOR, G. V. The lattice spacings of binary tin-rich alloys. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 67, n. 10, p. 737, 1954. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0370-1301/67/i=10/a=301>. 73

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro, RJ: UNICAMP, 2002. (E-papers Serviços Editoriais). ISBN 85-87922-54-8.

MORRISON, F. A. **Data correlation for drag coefficient for sphere**. Houghton, MI, 2013. Disponível em: <http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/DataCorrelationForSphereDrag2013.pdf>. Acesso em: 17 set 2015. 51

MOSER, Z.; DUTKIEWICZ, J.; ZABDYR, L.; SALAWA, J. Bi (bismuth) binary alloy phase diagrams: Bi-Cd (bismuth-cadmium). In: **ASM handbook**: Alloy phase diagrams. New York, N.Y.: ASM International, 1992. v. 3, p. 485. 34

NASA. **What is microgravity?** 2009. Disponível em: <http://www.nasa.gov/centers/glenn/shuttlestation/station/microgex.html>. Acesso em: 29 julho 2015. 11

_____. **Areas of ames ingenuity**: biology and astrobiology. 2013. Disponível em: <https://www.nasa.gov/centers/ames/research/area-biology-astrobiology.html>. Acesso em: 30 julho 2015. 12

NAUMANN R. J.; HERRING, H. W. **Materials processing in space**: Early experiments. Washington, D.C.: NASA, 1980. Scientific and Technical Information Branch. 4, 5, 6, 8, 15

NETO, E. A. C. A. **Solda estanho-chumbo**: aplicações na eletrônica. 2015. Disponível em: <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/EdisonNeto.pdf>. Acesso em: 25 jun 2015. 32

OHNO, A. **Solidificação dos metais**. São Paulo, SP: LCTE, 1988. 185 p. 19, 20, 22, 24, 25, 27

OKAMOTO, H. Bi (bismuth) binary alloy phase diagrams: Bi-Sn (bismuth-tin). In: **ASM handbook**: Alloy phase diagrams. New York, N.Y.: ASM International, 1992. v. 3, p. 512–513. 35

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**: microestrutura e propriedades. São Paulo, SP: Hemus Editora, 1997. ISBN 85-289-0442-3.

PINTO, H. H. A. **A física e o universo**. Rio de Janeiro, RJ: [s.n.], 2012. Disponível em: <http://www.hugo.pro.br/astronomia_2.15.htm>. Acesso em: 27 jun 2015. 4

ROSSMANITH, E. X-ray measurement of the root-mean-square displacement of the atoms in cadmium single crystals. **Acta Crystallographica Section A**, v. 34, n. 4, p. 497–500, 1978. DOI: 10.1107/S0567739478001072. 60

ROTT, N. Note on the history of the reynolds number. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 22, p. 1–12, 1990. DOI: 10.1146/annurev.fl.22.010190.000245. 50

SEEDS, O. J. Low-melting alloys. In: **Metals handbook**. 8. ed. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1969. v. 1. 31

TOLEDO, R. C. **Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre, "drop tube"**. 2009. 115 p. (INPE-15736-TDI/1482). Dissertação (Mestrado em Materiais e Sensores) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009. Disponível em: <http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.24.06>. Acesso em: 19 mai 2015. 9, 39, 41

TOLEDO, R. C. **Estudo da solidificação de ligas metálicas eutéticas em ambiente de microgravidade**. 2013. 180 p. (INPE-14794-TDI/1237). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais e Sensores) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DJR26P>. Acesso em: 10 mai 2015. 7, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 39, 42, 44

TOLEDO, R. C.; FREITAS, F. E.; AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N. Cálculo de densidade de ligas eutéticas binárias. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 2. (WETE). **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2011. Disponível em: <http://urlib.net/dpi.inpe.br/plutao/2011/06.11.02.37.12>. Acesso em: 30 nov. 2015. 44

_____. Containerless solidification of eutectic PbSn alloy droplets in a drop tube. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1633–1637, 2012 A. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1633. 9, 33

TOLEDO, R. C.; MATTOS, M.; AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N. Solidification of eutectic $Bi_{32.5}In_{51}Sn_{16.5}$ alloy under microgravity using a drop tube. **Materials Science Forum**, v. 660–661, p. 587–592, 2010. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.587. 9, 33

TOLEDO, R. C.; SILVA, S. A. d.; AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N. Study of the redistribution of solute in eutectic binary alloys. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 11., 2012, Florionópolis. **Proceedings...** [S.l.], 2012 B. 44

TOLEDO, R. C.; TRAVELHO, J. S.; AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N. Heat transfer during the solidification of eutetic PbSn alloy droplets in drop tube.

Microgravity, Science and Technology, v. 26, n. 2, p. 119–124, 2014. DOI: 10.1007/s12217-014-9384-y. 9, 47, 63

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.