



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.21.12.26-TDI

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EUTÉTICAS EM AMBIENTE DE MICROGRAVIDADE

Rafael Cardoso Toledo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Chen Ying An, e Jerônimo dos Santos Travelho, aprovada em 20 de março de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DJR26P>>

INPE
São José dos Campos
2013

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@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.21.12.26-TDI

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS EUTÉTICAS EM AMBIENTE DE MICROGRAVIDADE

Rafael Cardoso Toledo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Chen Ying An, e Jerônimo dos Santos Travelho, aprovada em 20 de março de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DJR26P>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Toledo, Rafael Cardoso.

T575e Estudo da solidificação de ligas metálicas eutéticas em ambiente de microgravidade / Rafael Cardoso Toledo. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxxiv + 180 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.21.12.26-TDI)

Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Chen Ying An, e Jerônimo dos Santos Travelho.

1. microgravidade. 2. solidificação. 3. ligas eutéticas. 4. transferência de calor. 5. foguete de sondagem. 6. tubo de queda livre.
. I.Título.


CDU 620.018

Copyright © 2013 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2013 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Chen Ying An




Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Jerônimo dos Santos Travelho



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

Dr. Irajá Newton Bandeira



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

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Carlos de Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJC Campos - SP

Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis



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

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Rafael Cardoso Toledo**

São José dos Campos, 20 de Março de 2013

“Don’t let your dreams be dreams”

JACK JOHNSON
trecho da música *Dreams be Dreams*

*A meus pais,
Adriano e Teresa, e
a meu irmão, Tiago.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Dr. Chen Ying An e Dr. Jerônimo Santos Travelho, pela valiosa orientação e todo apoio oferecido para a realização deste trabalho. Não poderia deixar de salientar e agradecer toda atenção, paciência e disponibilidade. Pelo incentivo dado a cada dia, ajudando-me a superar meus próprios limites.

Ao Dr. Irajá Newton Bandeira, pela sugestões, discussões e auxílio durante toda a realização desta tese.

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 que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

A Agência Espacial Brasileira (AEB), pelo auxílio financeiro no projeto do forno desenvolvido para Operação Maracati.

Ao Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pelo empréstimo da câmera de filmagem em alta velocidade.

Aos Srs. Francisco Augusto Ferreira, Filipe Estevão de Freitas e Felipe Fernandes Castilho, pelas várias horas dedicadas de auxílio no laboratório de solidificação e nos ensaios realizados nesta tese.

A Sra. Maria Lúcia Brison, do LAS, pela dedicação, paciência e competência no trabalho com as imagens MEV e com as análises feitas por EDX desse trabalho.

Aos Mestres Diego Janjardi Briz Llopis e Edson Fernando Fumachi, pela amizade, orientação e auxílio no uso do Google SketchUp e LaTeX, respectivamente.

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

A todos os funcionários e estagiários que sempre foram solícitos nos momentos que precisei.

A todos os amigos do INPE.

A todos meu muito obrigado!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos os estudos da influência da gravidade na solidificação pela técnica de solidificação direcional vertical convencional e inversa (técnica de Bridgman-Stockbarger), do efeito da microgravidade na solidificação em foguete de sondagem (VSB-30), e da transferência de calor por radiação e condução de gotículas obtidas pela solidificação no tubo de queda livre de 3 m do Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenadoria de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE). Para tal, utilizou-se a liga eutética PbSn ($Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p.) que foi analisada pelas técnicas de densimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados obtidos mostram que a formação de estruturas dendríticas está relacionada com a presença de fluxos convectivos, o que ocorre principalmente na solidificação em gravidade terrestre. Em ambiente de microgravidade não ocorre a formação de dendritas e o perfil de redistribuição de soluto é constante em toda extensão da amostra. Desenvolve-se um modelo de transferência de calor por condução para gotículas em queda livre condizente com os resultados experimentais, que mostram que quanto maior a velocidade inicial das gotículas menor é o seu tempo de solidificação.

STUDY OF SOLIDIFICATION OF EUTECTIC ALLOYS IN MICROGRAVITY ENVIRONMENT

ABSTRACT

This work aims to study the influence of gravity on the solidification using the technique of conventional and inverse vertical directional solidification (Bridgman-Stockbarger method), to study the effect of microgravity on solidification in sounding rocket (VSB-30), and study the transfer heat by radiation and conduction on droplets obtained by solidification in the Associate Laboratory of Sensors and Materials of Coordination of Spatial Technologies of Brazilian Space Research Institute (LAS/CTE/INPE) 3 m drop tube. To this end, it was used the PbSn eutectic alloy ($Pb_{38.1}Sn_{61.9}$ p. %). The samples were analyzed by densitometry, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X ray (EDS). The results show that the formation of dendritic structures is related to the presence of convective flows, which occurs primarily in the solidification in terrestrial gravity, and that in microgravity there is no dendrite formation, and the solute distribution profile is constant along the entire sample. A model for heat transfer by conduction is developed for droplets in free fall consistent with the experimental finds, which shows that the greater the initial velocity of the droplets the smallest is the time of solidification.

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 2.1 Níveis máximo de perturbações no nível de gravidade aceitos pela ISS. | 6 |
| 2.2 Nível máximo de perturbações no nível de gravidade aceito em experi- mentos. | 7 |
| 2.3 Meios de acesso à microgravidade. | 8 |
| 2.4 (a) Torre de queda livre de Bremen/Alemanha; (b) Tubo de queda livre do Instituto de Carboquímica/Espanha. | 9 |
| 2.5 Avião em voo parabólico. | 10 |
| 2.6 Foguete de sondagem VS-30. | 10 |
| 2.7 Satélite de reentrada russo Photon. | 11 |
| 2.8 Ônibus Espacial Columbia na torre de lançamento. Obs.: Em 2011, os Ônibus Espaciais foram desativados. | 12 |
| 2.9 Atlantis acoplada na estação espacial MIR. | 12 |
| 2.10 Estação Espacial Internacional. | 13 |
| 2.11 Configuração térmica instável. | 14 |
| 2.12 (a) pequenas bolhas de gás sendo carregadas do fundo de um recipiente aquecido para sua superfície, por fluxos convectivos produzidos pela gra- vidade; (b) a ausência de gravidade, e por conseguinte a ausência de convecção e empuxo, permitem que as bolhas de gás aquecido aumen- tem de tamanho e permaneçam por muito mais tempo junto ao fundo do recipiente. | 17 |
| 2.13 Perfis teórico (linhas) e experimental (pontos) de um crescimento de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,20$) feito em gravidade terrestre. | 19 |
| 2.14 Cristal semiconductor de germânio dopado com gálio, crescido num expe- rimento em foguete de sondagem. | 20 |
| 2.15 Representação de diferentes formas da interface sólido-líquido durante a solidificação de um metal ou de uma liga: (a) planar; (b) celular e (c) dendrítica. | 22 |
| 2.16 Modelo, gerado por computador, de um cristal de proteína. | 23 |
| 2.17 Cristais de insulina crescidos em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita). | 24 |
| 2.18 Chama em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita). | 25 |
| 2.19 Esquema de um foguete de sondagem. | 26 |
| 2.20 O perfil de voo do foguete de sondagem VS-30 na Operação Cumã. | 27 |

| | |
|---|----|
| 2.21 Foguetes de sondagem brasileiros feitos no IAE. O VS-30 foi utilizado no 1° voo e o VSB-30 foi utilizado no 2° e 3° voos. | 28 |
| 2.22 Carga útil do VSB-30 em testes no LIT/INPE. | 29 |
| 2.23 Esquema básico de um tubo de queda livre utilizado para experimentos de solidificação. | 30 |
| 3.1 Casos típicos de curvas de resfriamento: (a) elemento puro com super-resfriamento nítido; (b) mesma situação anterior sem retorno ao ponto de fusão e (c) sólido amorfo. | 34 |
| 3.2 Variação do super-resfriamento no líquido à frente da interface sólido/líquido. | 35 |
| 3.3 Evolução da variação total de energia livre ΔG com o raio do embrião do núcleo. | 37 |
| 3.4 Evolução da variação da energia livre crítica ΔG_C e do raio crítico r_C do núcleo com super-resfriamento. | 38 |
| 3.5 Variação da taxa de nucleação I com o super-resfriamento ΔT_R : (a) líquidos não viscosos como os metais e (b) líquidos viscosos como os vidros e polímeros. | 39 |
| 3.6 Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea. | 40 |
| 3.7 Tipos de interface sólido/líquido: (a) rugosa ou difusa; (b) lisa ou facetada. | 42 |
| 3.8 Variação relativa da energia livre de superfície com a fração de posições atômicas ocupadas. | 43 |
| 3.9 (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética. | 45 |
| 3.10 Microestruturas eutética regular fibrosa e lamelar. | 46 |
| 3.11 (a) e (b) Microestrutura lamelar em liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente, corte longitudinal e corte transversal respectivamente; (c) e (d) Microestrutura fibrosa em liga eutética NiAl-Mo solidificada direcionalmente: corte longitudinal e corte transversal à direção de crescimento respectivamente. | 47 |
| 3.12 Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $k < 1$; (b) $k > 1$; T_{liq} temperatura <i>liquidus</i> e T_{sol} temperatura <i>solidus</i> | 48 |
| 3.13 Perfil de concentração de soluto em etapa intermediária da solidificação de uma barra em condições de equilíbrio. Na figura de baixo as áreas hachuradas representam o soluto segregado, nota-se que as áreas são proporcionais. | 49 |
| 3.14 Perfil de concentração de soluto nos transientes inicial e final. x_i é comprimento do transiente inicial. | 51 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.15 | Perfil de concentração de soluto em uma etapa intermediária da solidificação com mistura completa no líquido e sem difusão no sólido. Onde: C_E é a concentração eutética; C_{Sm} é a concentração máxima de soluto do sólido em equilíbrio com o líquido de concentração eutética; dC_L é o incremento na concentração de soluto do líquido em função de um avanço df_s | 52 |
| 3.16 | Perfil de concentração de soluto no final da solidificação para mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido. | 53 |
| 3.17 | Gradientes de temperatura possíveis de encontrar em um metal fundido (a) normal e (b) invertido. | 55 |
| 3.18 | Crescimento dendrítico. | 56 |
| 3.19 | Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. | 57 |
| 3.20 | Tipos de zonas de acoplamento: (a) Zona assimétrica (ex: Al-Si) e (b) Zona simétrica (ex: Pb-Sn). | 58 |
| 3.21 | Esquema da variação da velocidade de crescimento da estrutura eutética e das fases dendríticas primárias de uma liga rica do componente A. Dendritas de α surgem quando $V < V_1$ | 59 |
| 3.22 | Tipos de instabilidade na interface. | 60 |
| 3.23 | Estrutura da liga PbSn em função de G/V e da composição, segundo Jackson. | 61 |
| 3.24 | Temperatura experimental da ponta da dendrita versus velocidade de crescimento no sistema Al-Cu, para diferentes gradientes de temperatura. | 62 |
| 3.25 | Comparação entre os dados experimentais e a teoria no sistema Pb-Sn. | 62 |
| 3.26 | As quatro possibilidades de arranjos experimentais da solidificação direcional vertical: (a) Bridgman convencional com o soluto mais pesado que o solvente; (b) Bridgman convencional com o soluto mais leve que o solvente; (c) Bridgman inverso com o soluto mais pesado que o solvente; (d) Bridgman inverso com o soluto mais leve que o solvente. | 65 |
| 3.27 | Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Pb-Sn. | 67 |
| 4.1 | Forno utilizado para técnica de solidificação direcional vertical. | 71 |
| 4.2 | Esquema da técnica de solidificação direcional vertical. | 72 |
| 4.3 | Esquema da técnica de solidificação direcional vertical convencional montado no LAS. | 73 |
| 4.4 | Esquema da técnica de solidificação direcional vertical inverso. | 74 |
| 4.5 | Aparato da técnica de solidificação direcional vertical convencional do LAS/INPE. | 75 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.6 | Aparato da técnica de solidificação direcional vertical inversa do LAS/INPE. | 75 |
| 4.7 | (a) Esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical convencional; e (b) esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical inversa. | 78 |
| 4.8 | Ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical inversa. | 79 |
| 4.9 | Gradiente de temperatura do forno de solidificação vertical: (a) convencional e (b) inversa. | 80 |
| 5.1 | Torre de Controle Eletrônico, Forno e Controlador de Temperatura. | 83 |
| 5.2 | Forno e módulo de controle: (a) posição de lançamento e (b) posição em microgravidade. | 84 |
| 5.3 | Descrição do forno tubular. | 85 |
| 5.4 | Corte da montagem do elemento aquecedor do forno de microgravidade | 86 |
| 5.5 | Descrição do forno tubular. | 87 |
| 5.6 | Foto mostrando os diversos componentes mecânicos do forno de microgravidade. | 88 |
| 5.7 | Corpo principal do forno: (1a) e (1b) tampa superior e inferior; (2) forno; (3) tubo cerâmico; (4) tubo refletor de calor; (5) resistência blindada; e (6) anel fixador. | 88 |
| 5.8 | Diagrama de blocos do sistema elétrico, mostrando os locais onde os componentes se encontram. | 89 |
| 5.9 | Torre de controle do forno. | 90 |
| 5.10 | Controlador de temperatura do forno de microgravidade. | 90 |
| 5.11 | Diagrama eletroeletrônico da ligação entre as partes. | 91 |
| 5.12 | Forno de Microgravidade e Torre de Controle Eletrônico durante o ensaio de vibração no LIT. | 93 |
| 5.13 | Ampolas de PbSn e PbTe utilizadas no forno de microgravidade. | 96 |
| 5.14 | O perfil de voo do foguete de sondagem VSB-30 na Operação Maracati. | 97 |
| 5.15 | (a) Ampolas de quartzo contendo as ligas de PbSn e PbTe; (b) Porta amostras de aço para proteção das ampolas de quartzo. | 97 |
| 5.16 | Gradiente de temperatura do forno de microgravidade. | 98 |
| 5.17 | Temperaturas dos termopares das amostras obtidos por telemetria feita pela DLR. | 99 |
| 5.18 | Forno e a unidade de controle (ambos estão invertidos) após o resgate da carga útil. | 100 |
| 5.19 | Amostras de PbTe (acima) e PbSn (abaixo) solidificadas em ambiente de microgravidade. | 100 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.20 | Amostra de PbSn solidificada em ambiente de microgravidade dentro e fora da ampola. | 101 |
| 5.21 | Amostra de PbTe solidificada em ambiente de microgravidade já retirada da ampola. Nota-se que, nesse caso, a amostra foi separada em duas partes principais. | 101 |
| 5.22 | Temperaturas dos termopares das amostras obtidos no <i>data-logger</i> | 102 |
| 5.23 | Temperaturas dos termopares das amostras obtidos no <i>data-logger</i> | 103 |
| 5.24 | Amostra de Pb-Sn eutético cortada longitudinalmente. | 104 |
| 5.25 | Esquema da ampola para determinação do super-resfriamento térmico. . | 106 |
| 5.26 | Curva de resfriamento das ligas eutéticas PbSn e PbTe. | 106 |
| 6.1 | Tubo de queda livre do LAS/INPE. | 109 |
| 6.2 | Diagrama do sistema do tubo de queda livre. | 110 |
| 6.3 | Esquema do sistema do forno do tubo de queda livre. | 111 |
| 6.4 | Dispositivo para pulverizar as amostras. | 112 |
| 6.5 | Esquema do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem. . . | 112 |
| 6.6 | Foto do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem. | 113 |
| 6.7 | Esquema do forno do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem. | 114 |
| 6.8 | (a) Esquema em 3D do forno dedicado a filmagem; (b) Foto do forno do simulador do LAS/INPE. | 114 |
| 6.9 | (a) Esquema do aparato de filmagem; e (b) Foto do aparato de filmagem do LAS/INPE. | 115 |
| 6.10 | Temperatura de esferas de PbSn eutético em função do tempo de queda em um <i>drop tube</i> de 3 m. | 117 |
| 6.11 | Balanco das forças atuando na gota durante a queda. | 119 |
| 6.12 | Coeficiente de arrasto (C_D) em função do número de Reynolds (Re). . . | 121 |
| 6.13 | Liga de PbSn eutético dentro da ampola de quartzo. | 123 |
| 6.14 | (a) Detalhe do diâmetro do furo de uma ampola; (b) ampola com carga. . | 124 |
| 6.15 | Amostras no coletor do <i>drop tube</i> após a queda em microgravidade. . . . | 124 |
| 6.16 | Amostras coletadas após queda em microgravidade. | 125 |
| 6.17 | Análise granulométrica das gotículas obtidas no <i>drop tube</i> | 125 |
| 7.1 | Perfis de densidade da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. . | 128 |
| 7.2 | Perfis de composição do estanho na liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 128 |
| 7.3 | Perfis de composição do chumbo na liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 129 |
| 7.4 | Imagem obtida por MEV do início da amostra ($\phi < 0,50$), cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica convencional. . . . | 130 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.5 | Imagens obtidas por MEV da amostra, cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica convencional. | 131 |
| 7.6 | (a) Formato da amostra (corte radial); (b) Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas pela técnica convencional. | 131 |
| 7.7 | Imagens obtidas por MEV da amostra, cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica inversa. | 132 |
| 7.8 | (a) Formato da amostra (corte radial); (b) Imagens obtidas por MEV das amostras das ligas PbSn solidificadas pela técnica inversa. | 133 |
| 7.9 | Perfis de densidade da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 134 |
| 7.10 | Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em condições de microgravidade (fogueto de sondagem, VSB-30). | 136 |
| 7.11 | Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em 1 g, solidificação rápida, emulando a de microgravidade. | 137 |
| 7.12 | Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em 1 g, solidificação lenta. | 138 |
| 7.13 | Mapas de composição da microestrutura da amostra solidificada em microgravidade: (a) estrutura eutética irregular; e (b) estrutura eutética regular lamelar. | 139 |
| 7.14 | Mapas de composição da microestrutura da amostra solidificada rapidamente em gravidade terrestre (1 g): (a) dendritas da fase α (rica em chumbo); e (b) dendritas da fase β (rica em estanho). | 139 |
| 7.15 | Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 140 |
| 7.16 | Perfis de composição do estanho da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 141 |
| 7.17 | Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 142 |
| 7.18 | Perfis de composição do estanho da liga eutética PbSn em função da fração solidificada. | 143 |
| 7.19 | Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Pb-Te. | 144 |
| 7.20 | Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbTe solidificadas em microgravidade (fogueto de sondagem, VSB-30). | 145 |
| 7.21 | Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbTe solidificadas em 1 g, solidificação rápida. | 146 |
| 7.22 | Perfis de densidade da liga eutética PbTe em função da fração solidificada. | 146 |
| 7.23 | Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbTe em função da fração solidificada. | 147 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.24 | Perfis de composição do telúrio da liga eutética PbTe em função da fração solidificada. | 147 |
| 7.25 | Gotícula presa na ponta da ampola antes da queda livre. | 148 |
| 7.26 | Sequência de imagens do início da queda livre de uma gotícula. | 149 |
| 7.27 | Velocidades em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas. | 151 |
| 7.28 | Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas. | 152 |
| 7.29 | Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para diferentes diâmetros de gotícula. | 153 |
| 7.30 | Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para gotícula com $D = 500 \mu m$ | 154 |
| 7.31 | Imagens obtidas por MEV das gotículas da liga PbSn coletadas no <i>drop tube</i> | 155 |
| 7.32 | Densidade em função do diâmetro das gotículas de PbSn coletadas no <i>drop tube</i> | 157 |
| A.1 | Forças que atuam segundo o princípio de Arquimedes. | 173 |
| A.2 | (a) Máquina de corte ISOMET; (b) Foto do corte; (c) Amostras cortadas na seção transversal. | 174 |
| A.3 | (a) e (b) Fotos ilustrativas do aparato para determinação da densidade; e (c) Foto do sistema montado em uma balança analítica (QUIMIS). | 174 |
| A.4 | Perfis de densidade da liga $Pb_{70}Sn_{30}$ % p. solidificada pela técnica de solidificação vertical convencional e inversa. | 175 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 2.1 Características dos foguetes de sondagem (CORREA et al., 2005). | 29 |
| 3.1 Resumo da formação de dendritas na solidificação direcional vertical (VERHOEVEN et al., 1986). | 67 |
| 3.2 Propriedades de ligas do sistema Pb-Sn (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; DIAS, 2009). | 69 |
| 4.1 Ataque químico dos elementos constituintes da liga. | 77 |
| 4.2 Amostras de PbSn eutético solidificadas verticalmente. | 81 |
| 5.1 Amostras de PbSn eutético | 104 |
| 6.1 Parâmetros da liga eutética PbSn para dissipação de calor por radiação (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENGEL, 2010). | 118 |
| 7.1 Velocidade inicial da gotículas filmadas. | 148 |
| 7.2 Parâmetros da liga PbSn eutética para cálculo do perfil de velocidade (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENGEL, 2010). | 150 |
| 7.3 Parâmetros dos polinômios de segundo grau dos perfis de velocidade. . . | 151 |
| 7.4 Parâmetros da liga eutética PbSn para cálculo da fração solidificada (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENGEL, 2010). | 152 |
| 7.5 Composição química e λ obtidos por MEV/EDS. | 156 |
| 7.6 Parâmetros para o cálculo da densidade da liga PbSn (CALLISTER, 1999). | 156 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | | |
|-------|---|--|
| ACAV | – | Ações de Controle Avançado |
| AEB | – | Agência Espacial Brasileira |
| ARIS | – | <i>Active Rack Level</i> |
| CLA | – | Centro de Lançamento de Alcântara/Maranhão |
| CT | – | Centro Técnico |
| CTA | – | Centro Técnico Aeroespacial |
| CTE | – | Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores |
| DC | – | Corrente Contínua |
| DCSS | – | <i>Diffusion Controlled Stead State</i> |
| DCTA | – | Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial |
| DLR | – | <i>German Space Agency</i> |
| EDX | – | Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia |
| ESA | – | <i>European Space Agency</i> |
| FAB | – | Força Aérea Brasileira |
| IAE | – | Instituto de Aeronáutica e Espaço |
| INPE | – | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| ISS | – | Estação Espacial Internacional |
| LAP | – | Laboratório Associado de Plasma |
| LAS | – | Laboratório Associado de Sensores e Materiais |
| LIT | – | Laboratório de Integração e Testes |
| MANS | – | <i>Microgravity Acceleration Measurements System</i> |
| MEV | – | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MIM | – | <i>Microgravity Vibration Isolation Mount</i> |
| MIR | – | Estação Espacial Soviética |
| NASA | – | <i>National Aeronautics and Space Administration</i> |
| PIMS | – | <i>Principal Investigator Microgravity Services</i> |
| PPCU | – | Preparação da Carga Útil |
| SAMS | – | <i>Space Acceleration Measurements System</i> |
| SPL | – | Setor de Preparação e Lançamento |
| SRC | – | Super-resfriamento Constitucional |
| TEXUS | – | Programa de Foguete de Sondagem Europeu / Alemão |
| UFPE | – | Universidade Federal de Pernambuco |
| VMS | – | <i>Vapor Melt Solid</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

- a* – distância entre átomos; constante
- A* – elemento químico; secção transversal; área da esfera; massa atômica
- b* – constante
- B* – elemento químico
- c* – constante
- C* – elemento químico; número de átomos; concentração de soluto; composição
- C_D* – coeficiente de arrasto
- C_p* – calor específico
- D* – coeficiente de difusão do líquido; coeficiente de difusão de massa; diâmetro
- d* – diâmetro
- E* – empuxo
- F* – força resultante
- f* – fração; fração volumétrica
- F_D* – força de arrasto
- g* – aceleração da gravidade ($g = 9,8 \text{ m/s}^2$)
- G* – energia livre; gradiente térmico
- Gr* – número adimensional de Grashof
- h* – altura; coeficiente de transferência térmica; coeficiente de convecção
- H* – entalpia
- I* – taxa de nucleação
- k* – coeficiente de distribuição do soluto; constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$); condutividade térmica
- K* – difusividade térmica
- l* – comprimento característico
- L* – calor latente; fase líquida; comprimento
- m* – massa
- Mg* – número adimensional de Marangoni
- N₀* – número de Avogadro ($N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$)
- Nu* – número adimensional de Nusselt
- P* – força peso
- Pe* – número adimensional de Péclet
- Pr* – número adimensional de Prandtl
- Q* – calor dissipado
- R* – constante dos gases ($R = 8,31 \text{ J/molK}$); raio
- r* – raio
- Ra* – número adimensional de Rayleigh
- Re* – número adimensional de Reynolds
- S* – entropia; área da superfície; posição

| | | |
|------|---|---|
| Sc | – | número adimensional de Schmidt |
| T | – | temperatura |
| t | – | tempo |
| v | – | velocidade |
| V | – | volume; velocidade |
| x | – | composição química; número de átomos ordenados; comprimento |
| y | – | composição química |
| z | – | comprimento |

Letras Gregas

| | | |
|---------------|---|--|
| Δ | – | variação |
| α | – | fase/solução sólida |
| α_J | – | constante adimensional de Jackson |
| α_S | – | coeficiente de expansão volumétrico do soluto |
| α_T | – | coeficiente de dilatação térmico volumétrico |
| β | – | fase/solução sólida; coeficiente de dilatação térmica |
| ε | – | coeficiente de radiação (emissividade) |
| ϕ | – | diâmetro |
| λ | – | espaçamento lamelar |
| μ | – | viscosidade dinâmica |
| μg | – | microgravidade ($10^{-6} g$) |
| ν | – | viscosidade cinemática |
| π | – | constante matemática ($\pi = 3,14159265\dots$) |
| θ | – | ângulo de molhamento |
| ρ | – | densidade; massa específica |
| σ | – | energia superficial |
| σ_{SB} | – | constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} JW/cm^2$) |

Sub Índice

| | | |
|-----|---|-------------------|
| 0 | – | inicial; ambiente |
| C | – | crítica(o) |
| E | – | eutético |
| F | – | fusão |
| f | – | fusão |
| g | – | esfera |
| L | – | fase líquida |

| | | |
|------------|---|----------------------------------|
| <i>liq</i> | – | fase líquida |
| <i>LT</i> | – | interface líquido/substrato |
| <i>R</i> | – | super-resfriamento |
| <i>S</i> | – | fase sólida; superfície; solutal |
| <i>SL</i> | – | interface sólido/líquido |
| <i>sol</i> | – | fase sólida |
| <i>ST</i> | – | interface sólido/substrato |
| <i>T</i> | – | termal |
| <i>V</i> | – | volume |

SUMÁRIO

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 MICROGRAVIDADE: PESQUISA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO | 3 |
| 2.1 O que é microgravidade? | 3 |
| 2.2 Perturbações no nível de gravidade | 4 |
| 2.3 Meios de acesso à microgravidade | 7 |
| 2.4 Fenômenos relacionados à gravidade e ao espaço | 13 |
| 2.5 Utilização da microgravidade na ciência e tecnologia | 16 |
| 2.5.1 Ciência dos materiais | 17 |
| 2.5.2 Biotecnologia | 22 |
| 2.5.3 Combustão | 24 |
| 2.6 Atividades brasileiras de microgravidade | 25 |
| 2.6.1 Foguete de sondagem | 26 |
| 2.6.2 Tubo de queda livre | 29 |
| 3 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS E LIGAS | 31 |
| 3.1 Fundamentos da solidificação | 32 |
| 3.1.1 Ponto de fusão | 32 |
| 3.1.2 Super-resfriamento térmico | 33 |
| 3.1.3 Super-resfriamento constitucional | 34 |
| 3.1.4 Nucleação | 35 |
| 3.1.5 Crescimento | 42 |
| 3.2 Ligas eutéticas | 44 |
| 3.2.1 Classificação das ligas eutéticas | 45 |
| 3.3 Redistribuição de soluto na solidificação de ligas | 48 |
| 3.3.1 Coeficiente de redistribuição | 48 |
| 3.3.2 Modelos de redistribuição do soluto | 49 |
| 3.4 Microestruturas de solidificação | 54 |
| 3.4.1 Formação dendrítica em ligas eutéticas | 58 |
| 3.4.2 Efeito da convecção na interface sólido/líquido | 63 |
| 3.5 Sistema Pb-Sn | 67 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL | 71 |
| 4.1 | Solidificação vertical convencional e inversa | 73 |
| 4.2 | Procedimento experimental | 77 |
| 4.2.1 | Preparação da liga Pb-Sn eutética | 77 |
| 4.2.2 | Obtenção das amostras | 79 |
| 4.2.3 | Preparação das amostras para análises microestruturais | 81 |
| 5 | FORNO DE SOLIDIFICAÇÃO PARA MICROGRAVIDADE | 83 |
| 5.1 | Desenvolvimento do forno de microgravidade | 84 |
| 5.1.1 | Projeto mecânico | 84 |
| 5.1.2 | Projeto eletrônico | 89 |
| 5.1.3 | Qualificação para o voo suborbital maracati | 92 |
| 5.1.4 | Rotina do experimento para voo em foguete de sondagem brasileiro | 94 |
| 5.2 | Procedimento experimental | 95 |
| 5.2.1 | Preparação das ligas Pb-Sn e Pb-Te eutéticas | 95 |
| 5.2.2 | Obtenção das amostras | 96 |
| 5.2.3 | Preparação das amostras para análises microestruturais | 104 |
| 5.2.4 | Determinação do super-resfriamento térmico e do tempo de solidificação | 105 |
| 6 | TUBO DE QUEDA LIVRE | 107 |
| 6.1 | Tubo de queda livre do LAS/INPE | 108 |
| 6.2 | Tubo de queda livre dedicado a filmagem | 112 |
| 6.3 | Transferência de calor nas gotículas durante a queda | 115 |
| 6.4 | Procedimento experimental | 123 |
| 6.4.1 | Preparação da liga Pb-Sn eutética | 123 |
| 6.4.2 | Obtenção das amostras no tubo de queda livre do LAS/INPE | 123 |
| 6.4.3 | Filmagem em alta velocidade | 126 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 127 |
| 7.1 | Solidificação direcional convencional e inversa | 127 |
| 7.1.1 | Análises por densimetria | 127 |
| 7.1.2 | Análises microestruturais | 129 |
| 7.2 | Foguete de sondagem | 134 |
| 7.2.1 | Análises por densimetria | 134 |
| 7.2.2 | Análises microestruturais | 135 |
| 7.2.3 | Liga eutética de chumbo-telúrio (Pb-Te) | 143 |
| 7.3 | Tubo de queda livre | 148 |
| 7.3.1 | Filmagem em alta velocidade | 148 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.3.2 | Transferência de calor por condução | 150 |
| 7.3.3 | Análises microestruturais | 154 |
| 8 | CONCLUSÕES | 159 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 161 |
| | APÊNDICE A - CÁLCULO DE DENSIDADE DE LIGAS EUTÉ- TICAS BINÁRIAS | 171 |
| | APÊNDICE B - NÚMEROS ADIMENSIONAIS | 177 |

1 INTRODUÇÃO

A microgravidade é uma ferramenta poderosa para o melhor entendimento de questões fundamentais da ciência, visando encontrar soluções para problemas terrestres. Desta maneira ela permite otimizar e melhorar processos físicos, químicos e biológicos que são importantes na ciência, engenharia e medicina. A utilização da microgravidade começou já nos primeiros anos dos programas espaciais, com experimentos a bordo da Apollo, Skylab e Apollo-Soyuz durante os anos 1960 e 1970 (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).

Por ser considerada uma área de pesquisa estratégica o Programa Nacional De Atividades Espaciais (PNAE) (AEB, 2012) traz diretrizes e as ações prioritárias que buscam desenvolver tecnologia crítica e pesquisa em microgravidade, formando e capacitando especialistas em atividades espaciais.

Em Ciência dos Materiais a microgravidade auxilia a melhorar o entendimento da formação, da estrutura e das propriedades dos mais diversos tipos de materiais. A ausência de gravidade é fundamental para entender a função da convecção, sedimentação e pressão hidrostática na solidificação e no crescimento de cristais, na formação de materiais semicondutores eletrônicos e opto-eletrônicos e nas propriedades das ligas, metais, compósitos, cerâmicas, vidros e polímeros (NAUMANN; HERRING, 1980; FAVIER et al., 1987; HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008).

Esta tese tem como objetivos os estudos da influência da gravidade na solidificação pela técnica de solidificação direcional vertical convencional e inversa (técnica de Bridgman-Stockbarger), do efeito da microgravidade na solidificação rápida em foguete de sondagem (VSB-30), e da transferência de calor por radiação e condução de gotículas obtidas pela solidificação num tubo de queda livre de 3 m de comprimento.

O trabalho desta tese é dividido em três etapas, todas utilizando ligas eutéticas de PbSn: estudo da influência da gravidade na solidificação pela técnica direcional vertical convencional e inversa, estudo do efeito da microgravidade em solidificação em foguete de sondagem, e estudo da transferência de calor por radiação e condução de gotículas obtidas pela solidificação no tubo de queda livre de 3m do LAS/INPE.

O trabalho é apresentado com a seguinte estrutura: o capítulo 2 consiste numa introdução e levantamento bibliográfico acerca da pesquisa e desenvolvimento tecnológico em microgravidade; o capítulo 3 fornece o levantamento bibliográfico e apanhado teórico acerca dos fundamentos da solidificação de metais e ligas; no capítulo 4 é

apresentada a técnica de solidificação direcional e contém o desenvolvimento e o procedimento experimental desta técnica; no capítulo 5 é apresentado o forno de solidificação para microgravidade, sua construção, desenvolvimento e procedimento experimental utilizado num voo sub-orbital; no capítulo 6 é apresentado o tubo de queda livre e contém a formulação da teoria de transferência de calor e o desenvolvimento e o procedimento experimental da técnica; no capítulo 7 são apresentados os resultados experimentais e teóricos das técnicas abordadas nos capítulos anteriores e as comparações com a literatura; e finalmente, no capítulo 8, as conclusões.

2 MICROGRAVIDADE: PESQUISA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

2.1 O que é microgravidade?

O ambiente espacial é único devido ao vácuo, à radiação de alta energia proveniente do Sol e de outras fontes cósmicas, e à aparente ausência de efeitos gravitacionais. Este último fator, chamado de microgravidade, permite observar e explorar fenômenos e processos em experimentos científicos e tecnológicos que seriam mascarados sob a influência da gravidade terrestre. A condução de experimentos num ambiente de microgravidade possibilita o melhor entendimento e o posterior aperfeiçoamento, na Terra, de processos físicos, químicos e biológicos (NAUMANN, 1971; NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008).

A exposição de longa duração a uma gravidade quase nula é uma situação que não pode ser reproduzida na Terra. A gravidade é uma das quatro forças fundamentais da natureza, juntamente com a força eletromagnética e as forças de ligação nuclear forte e fraca. Pode ser definida como um fenômeno natural pelo qual os corpos físicos atraem com uma força proporcional às suas massas, e ela não pode ser simplesmente “desligada”(AEB, 2008).

É importante entender como a condição de ausência de gravidade aparece em espaçonaves orbitando a Terra em altitudes relativamente baixas. A maioria dos veículos de acesso ao ambiente de microgravidade, aqui caracterizados como plataformas, tais como o Ônibus Espacial e a Estação Espacial Internacional (ISS), possuem órbitas entre 200 e 450 km de altitude. A estas distâncias, a aceleração da gravidade é de apenas 10% menor do que aquela da superfície da Terra, isto é, o espaço em si, não é uma região livre de gravidade. Se fosse possível construir um prédio com 400 km de altura, os moradores de sua cobertura estariam firmemente fixados ao assoalho pela força gravitacional terrestre, ao invés de flutuarem livremente como os tripulantes de uma espaçonave orbitando na mesma altura (HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008).

Pela lei da gravitação de Newton, que diz que dois objetos possuem uma atração gravitacional um pelo outro proporcional a suas massas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre seus centros, uma nave teria a atração gravitacional da Terra reduzida em um milhão de vezes, somente quando estivesse a 6,4 milhões de quilômetros de distância, ou seja, a uma distância 17 vezes maior do que aquela entre a Terra e a Lua (AEB, 2008).

O fenômeno da microgravidade ocorre porque a espaçonave e tudo que se encontra dentro dela estão num estado de imponderabilidade, que segundo o princípio da equivalência, postulado por Einstein, é um estado equivalente ao de um corpo em queda livre, ou seja, um estado onde se tem a sensação de que o corpo não possui peso. Todo o objeto em queda livre fica sujeito à condição de microgravidade, que ocorre quando ele cai em direção ao centro da Terra com uma aceleração igual àquela da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$ ou 1 g). Um veículo orbital cai continuamente em volta da Terra, pois lhe foi dada uma certa velocidade inicial tal que sua trajetória o leva além da superfície da Terra, antes que o campo gravitacional terrestre possa puxá-lo para o solo. Assim, a astronave e todos os objetos em seu interior estão sob a influência da gravidade; eles só “não têm peso” relativamente ao sistema de referência que se move com o veículo.

O termo microgravidade vem do fato de não existir um ambiente de gravidade zero num veículo orbital. Uma série de efeitos produz forças do tipo gravitacional. Qualquer objeto solto dentro do veículo possui sua própria órbita ao redor da Terra. Somente se o objeto estiver localizado exatamente no centro de massa da nave terá a mesma órbita desta. Objetos fora do centro de massa da nave irão completar um círculo ao redor deste durante cada órbita. Outro efeito é devido à atmosfera residual existente na altitude da órbita (basicamente átomos de oxigênio). Irá exercer um efeito de freamento na nave e, como um objeto no seu interior não está sujeito a essa desaceleração, terá uma pequena aceleração aparente em relação a esta. Em média, a microgravidade obtida numa nave, como a ISS, é de 10^{-6} g e os efeitos gravitacionais residuais descritos são da ordem de 10^{-7} g (AEB, 2008).

2.2 Perturbações no nível de gravidade

As operações associadas normalmente a uma espaçonave também influem na alteração da gravidade no seu interior. Elas geralmente são vibrações de natureza aleatória variando de 10^{-2} a 10^{-6} g produzidas por motores, ventiladores ou pessoas. Por exemplo, um astronauta balançando a cabeça (10 kg com amplitude de 10 cm e frequência de 1 Hz numa nave de 100 t), irá imprimir uma aceleração de 10^{-5} g sobre a nave. Astronautas andando originam acelerações aleatórias que variam de 10^{-2} a 10^{-4} g . Manobras para correção de órbita da astronave também produzem variações no nível de gravidade. Todo esse conjunto de perturbações, deve ser cuidadosamente considerado quando do planejamento de um experimento em microgravidade (HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008). Essas acelerações específicas podem ser separadas em três componentes: quasi-estática, vibratória e transiente. A componente quasi-

estática é devida a gradientes gravitacionais e/ou rotacionais que basicamente são funções da distância do experimento ao centro de massa do veículo; a efeitos do arrasto produzido pelas moléculas de gases existentes na órbita que, por sua vez, dependem da altitude, atitude, período da órbita diurno ou noturno; à vazão de ar ou água da espaçonave, etc. O componente vibratório é causada por equipamentos tais como bombas, ventiladores, compressores, centrífugas, etc.; pelo exercício da tripulação em aparelhos ergométricos; pelos modos de vibração estrutural naturais do veículo, etc. Os transientes são devidos ao acionamento de foguetes, acoplamentos, paradas e partidas súbitas da tripulação, fechamento e abertura de portas, gavetas, etc. e pelo ligar e desligar de equipamentos (AEB, 2008).

Segundo *Principal Investigator Microgravity Services* (PIMS) do *Glenn Research Center* da NASA (AEB, 2008), a aceleração quasi-estática existe no intervalo de frequências entre 0 e 0,01 Hz com valores de magnitude iguais ou menores que μg ($\mu g = 10^{-6}g$). Já o vibratório ocupa o intervalo entre 0,01 e 300 Hz com magnitudes de dezenas de milhares de μg . Os transientes são de banda larga com magnitudes de pico de dezenas de μg .

O valor dessas acelerações é atualmente obtido por meio de vários sistemas de medidas de acelerações pertencentes à NASA, sendo que os dois principais são o MANS (*Microgravity Acceleration Measurements System*), que mede as acelerações quasi-estáticas, e o SAMS (*Space Acceleration Measurement System*), que mede tanto as acelerações vibratórias como as transientes até 300 Hz (NAUMANN, 1971; NAUMANN; HERRING, 1980; AEB, 2008).

Na Figura 2.1 é mostrada a exigência para a ISS dos níveis de aceleração em função da frequência (linha vermelha) e as regiões cobertas pelos sensores MANS e SAMS. Os dados desses sensores são disponibilizados aos pesquisadores para o planejamento dos experimentos pré-voo, durante o voo e pós voo, para análise e interpretação dos resultados (AEB, 2008).

Para minimizar os efeitos de acelerações espúrias tanto na espaçonave como na ISS existem sistemas para isolar as vibrações. Os principais são o ARIS (*Active Rack Level*) que isola as vibrações, no caso da ISS, entre o *EXPRESS Rack* e o veículo e o MIM (*Microgravity Vibration Isolation Mount*) que isola uma determinada gaveta (*locker*) dentro do *EXPRESS Rack*. Em ambos existem vantagens e desvantagens. No caso do ARIS a principal vantagem é a utilização de menos potência e volume, pois atende a todos os usuários do *EXPRESS Rack* a que está acoplado ao mesmo tempo; suas desvantagens são que não isola um experimento do outro e é altamente

sensível ao contato da tripulação. O MIM tem a vantagem de isolar um dado experimento das vibrações do seu vizinho e poder ser otimizado para uso individual; como desvantagem ocupa espaço dentro do *EXPRESS Rack*, isto é, para cada experimento é necessário um MIM particular, podendo isso significar a utilização de toda uma segunda gaveta para acomodá-lo (AEB, 2008).

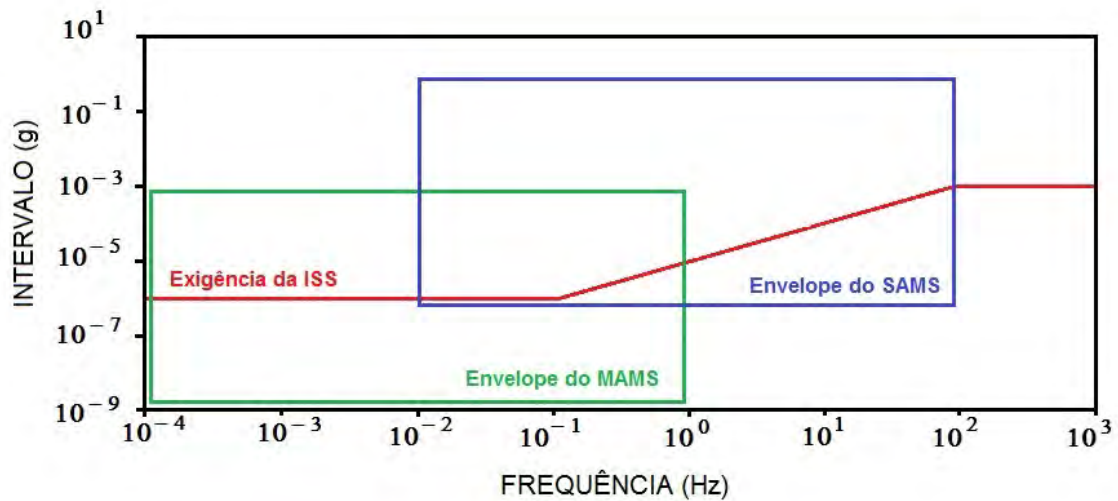


Figura 2.1 - Níveis máximo de perturbações no nível de gravidade aceitos pela ISS.
 Fonte: Adaptado de AEB (2008).

O planejamento de um experimento em microgravidade deve levar em conta estes e outros parâmetros de perturbação no ambiente de microgravidade. Os pesquisadores devem conhecer e entender previamente sua possível ação sobre os experimentos para garantir seu bom resultado, bem como sua análise e interpretação posterior. Assim, o pesquisador além de precisar justificar a necessidade do uso de microgravidade para o seu experimento, tem que saber prever quais são os níveis toleráveis (e os intoleráveis) deste ambiente.

A Figura 2.2 mostra, para algumas áreas científicas, os níveis máximos de vibração aceitos para certos experimentos típicos. Cada experimento possui níveis toleráveis próprios e o gráfico é apenas o indicativo de uma tendência. A linha vermelha é o requisito (exigência) do nível de microgravidade versus frequência que a ISS possui. Certas pesquisas em materiais possuem requisitos como o mostrado em Materiais 2 (linha azul), e não podem ser realizados a bordo da ISS.

Em biotecnologia, por exemplo, a ocorrência de grandes perturbações causa múltiplos pontos de nucleação, destruindo a formação de um monocristal. Já em ciência dos materiais acelerações acima do limite tolerável causam convecção termo-solutal e instabilidade na interface de crescimento.

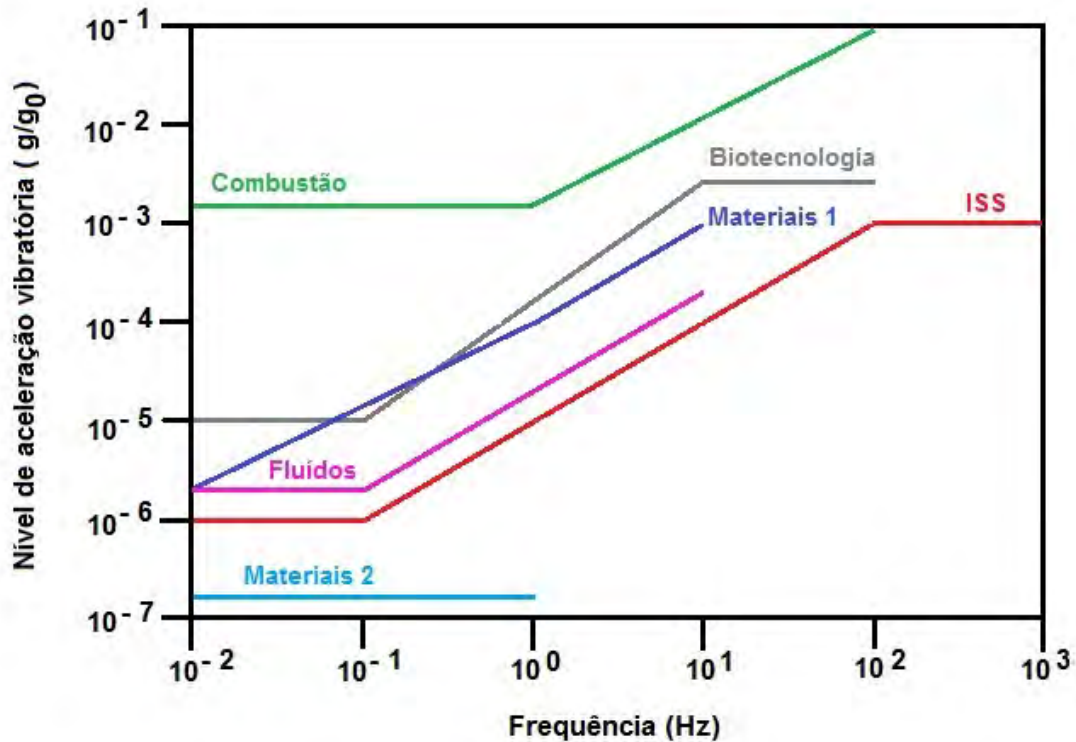


Figura 2.2 - Nível máximo de perturbações no nível de gravidade aceito em experimentos. Fonte: Adaptado de AEB (2008).

2.3 Meios de acesso à microgravidade

Vários meios foram desenvolvidos para o acesso ao ambiente de microgravidade, baseados no conceito de imponderabilidade (objeto em um estado de queda livre), que são: torres e tubos de queda livre, queda a partir de balões, aviões em voos parabólicos, foguetes de sondagem, satélites, ônibus espaciais e estações espaciais (Figura 2.3) (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987). Destes, apenas os tubos de queda livre e os foguetes de sondagem estão atualmente disponíveis a pesquisas brasileiras, podendo ainda existir projetos de cooperação na ISS.

As torres e tubos de queda livre (Figura 2.4) são construções verticais onde, no seu interior soltam-se experimentos em queda livre. A diferença entre as torres e os tubos são suas dimensões. Nas torres, que variam de 20 a 150 metros, todo o conjunto do experimento pode estar sujeito à queda, e geralmente possuem mecanismos para compensar a resistência do ar ou são mantidas sob vácuo. Por outro lado, nos tubos, apenas a amostra é sujeita à queda livre, e possuem dimensões mais modestas, onde suas alturas variam de 3 a 50 metros, e encontram-se geralmente sob vácuo ou em atmosfera controlada durante os experimentos (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).

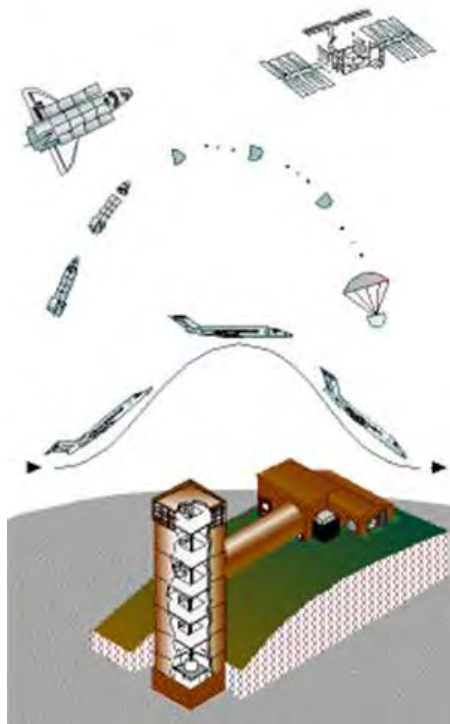


Figura 2.3 - Meios de acesso à microgravidade.
Fonte: AEB (2008).

As torres e tubos de queda livre proporcionam ambientes de microgravidade de alguns segundos, mas que são suficientes para a realização de diversos tipos de experimentos de microgravidade. Além disso, também são úteis para obter informações preliminares para aqueles que serão realizados em ambientes com maior tempo de duração.

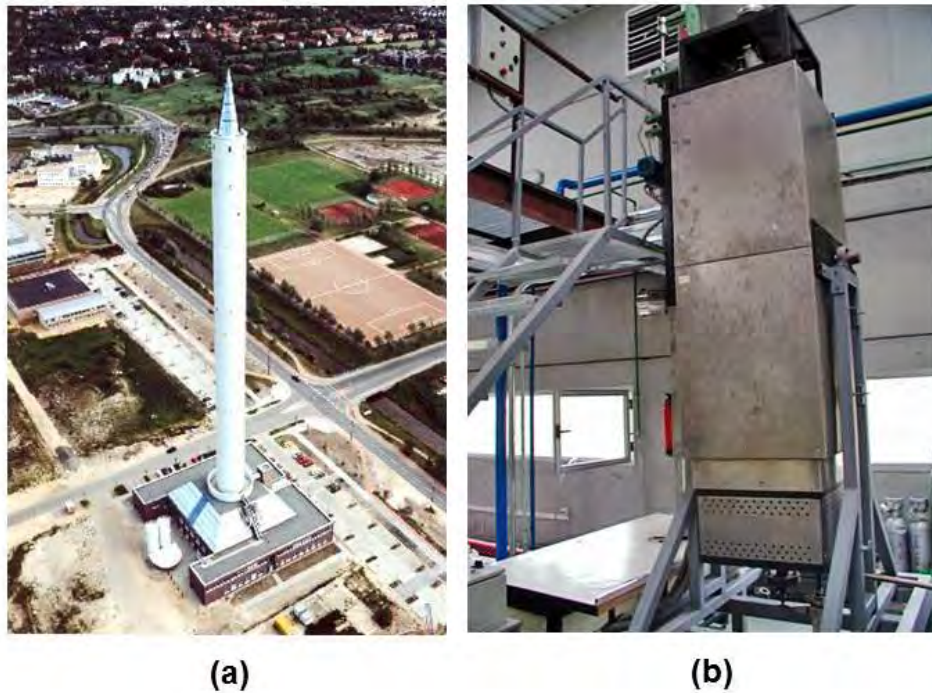


Figura 2.4 - (a) Torre de queda livre de Bremen/Alemanha; (b) Tubo de queda livre do Instituto de Carboquímica/Espanha.
Fonte: CADMOS (2007).

Os aviões e os foguetes de sondagem (Figura 2.5 e Figura 2.6) realizam trajetórias parabólicas, sendo que a diferença entre esses dois métodos é a altura máxima que atingem. Enquanto nos aviões é cerca de 9 km, a dos foguetes é superior à da atmosfera terrestre, influenciando significativamente no tempo e no nível de microgravidade. Os aviões atingem níveis de microgravidade da ordem de 10^{-2} g durante 10 a 20 segundos, enquanto que os foguetes atingem níveis de microgravidade de até 10^{-5} g durante 4 a 7 minutos (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).

Os satélites, ônibus e estações espaciais têm em comum o fato de todos permanecerem em órbita terrestre, ou seja, estão na verdade “caindo” continuamente em torno da Terra, onde suas velocidades e altitudes, permitem que eles fiquem em órbitas que normalmente variam entre 200 e 450 km de altitude em estado de imponderabilidade. Nestas condições é possível atingir um ambiente microgravitacional de alta qualidade (10^{-6} g), diferenciando para cada um dos veículos apenas o tempo da experiência e se são voos tripulados ou não (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).

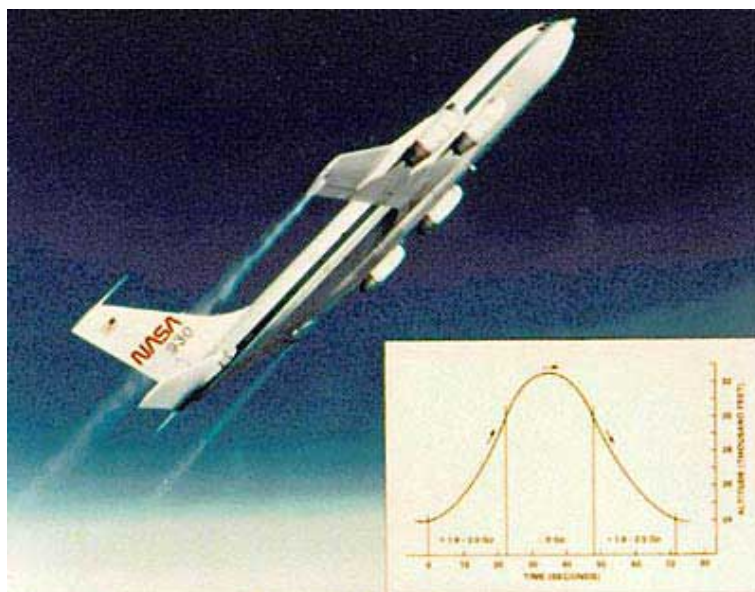


Figura 2.5 - Avião em voo parabólico.
Fonte: PHYSICS CENTRAL (2002).



Figura 2.6 - Foguete de sondagem VS-30.
Fonte: AEB (2008).

É importante salientar, que para essas distâncias, a aceleração da gravidade é apenas 10% menor do que aquela da superfície da Terra, ou seja, o espaço em si não é um local livre de gravidade.

Os satélites (Figura 2.7) não são tripulados e podem ficar semanas, meses e até anos no espaço, e os dados experimentais medidos são enviados à Terra por telemetria. Existem, também satélites, capazes de, após dias em órbita, efetuarem uma reentrada e serem recuperados, como o *Photon* russo e, no futuro, o SARA brasileiro.



Figura 2.7 - Satélite de reentrada russo Photon.
Fonte: CADMOS (2007).

Os ônibus e as estações espaciais (Figuras 2.8, 2.9 e 2.10) são facilidades que permanecem em órbita terrestre, possibilitando a realização de experimentos em ambiente de microgravidade de longa duração onde os experimentos podem ser monitorados continuamente pelos astronautas (NAUMANN; HERRING, 1980; HAMACHER et al., 1987).



Figura 2.8 - Ônibus Espacial Columbia na torre de lançamento. Obs.: Em 2011, os Ônibus Espaciais foram desativados.
Fonte: NASA (1981).



Figura 2.9 - Atlantis acoplada na estação espacial MIR.
Fonte: NASA (1995).



Figura 2.10 - Estação Espacial Internacional.
Fonte: CADMOS (2007).

2.4 Fenômenos relacionados à gravidade e ao espaço

Convecção

O fenômeno da convecção aparece em virtualmente todos os processos ocorridos na Terra que envolva fluidos (líquidos e gases), sujeitos a gradientes de temperatura, isto é, diferenças de temperatura entre dois pontos do fluido. Como expandem quando aquecidos, um elemento do fluido perto da região quente aumenta seu volume e, por conseguinte, diminui sua densidade (densidade = massa / volume). Da mesma forma, um elemento na região fria tem seu volume diminuído e sua densidade aumentada. Sob a ação do campo gravitacional terrestre, o elemento menos denso é deslocado pelo elemento mais denso, criando um processo de circulação ou fluxo convectivo. Quando a região quente do fluido está na parte superior, isto é, quando o gradiente térmico está em sentido contrário ao vetor da aceleração da gravidade, a configuração térmica é dita estável, pois o elemento de fluido mais denso tende a permanecer na região inferior. Já se for a região mais fria que estiver em sentido contrário à

aceleração da gravidade, o elemento de menor densidade criado na parte inferior tende a subir, enquanto o elemento de maior densidade da parte superior irá descer. Isto cria um grande fluxo convectivo, e a configuração térmica é chamada de instável (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

A Figura 2.11 mostra um exemplo de configuração instável num forno vertical de crescimento de cristais, com a zona fria voltada para cima (sentido contrário ao do vetor g da aceleração da gravidade). Um elemento de massa líquida próximo dessa zona (que é onde o cristal sólido está se formando), diminui de volume (portanto aumentando de densidade), e é deslocado por um elemento mais quente o que ocasiona seu afundamento em direção a zona quente. Ao mesmo tempo, um elemento de massa líquida do fundo aumenta de volume (o que causa a diminuição de sua densidade), e é deslocado por um elemento mais frio, subindo em direção à zona fria. Esta combinação de efeitos, causa uma circulação no líquido fazendo-o misturar-se, o que reduz a camada de cristalização no líquido próxima da interface sólida. Além disto, o fluxo conduz calor através do líquido, reduzindo o gradiente térmico necessário ao crescimento do cristal (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

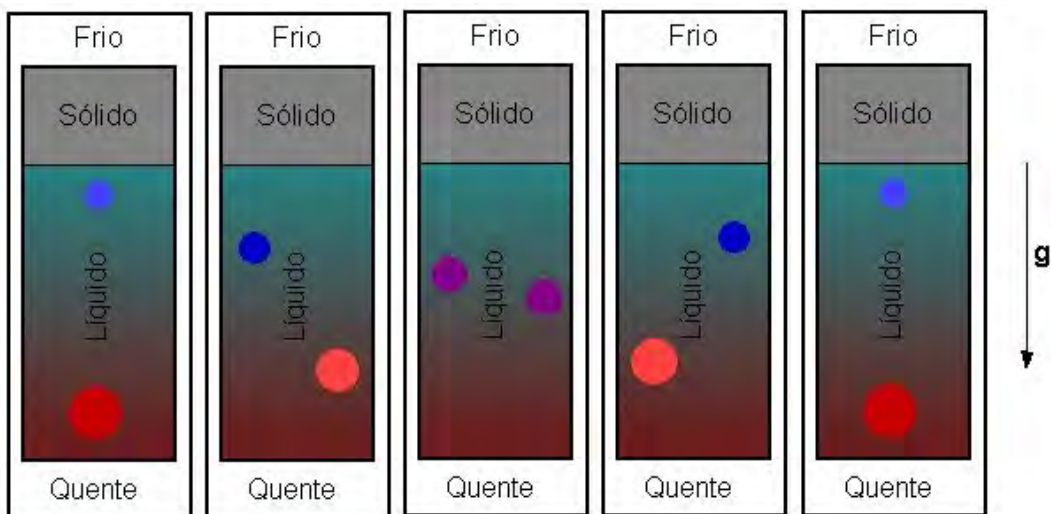


Figura 2.11 - Configuração térmica instável.
Fonte: AEB (2008).

Fluxos convectivos similares aos térmicos são também causados por diferenças na composição do fluido. A densidade de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. Se existir no volume do líquido regiões com diferentes concentrações, isto é, a existir um gradiente de concentração, as diferentes densidades re-

sultarão em forças de empuxo, que irão produzir um fluxo convectivo constitucional, exatamente como no caso dos gradientes de temperatura.

Como esses fluxos são causados pela gravidade, fica fácil de entender a grande vantagem da utilização de um ambiente em microgravidade, onde a aceleração é um milhão de vezes menor.

Sob a aceleração da gravidade existem alguns métodos para diminuir a convecção, por exemplo, o aumento da razão de aspecto da ampola ou cadinho onde o material é crescido (razão de aspecto é a relação h/d , onde h é a altura da coluna líquida e d seu diâmetro). Reduzindo o diâmetro da ampola, pode-se minimizar os fluxos convectivos, obtendo condições de crescimento em estado estacionário, controladas apenas pela difusão. No entanto, dependendo do material a ser crescido, o diâmetro máximo terá que ser reduzido a apenas alguns poucos milímetros, não se obtendo um cristal que possa ser utilizado para a fabricação de dispositivos (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

Outro tipo de processo convectivo, chamado de **convecção de Marangoni**, aparece pelo fato da tensão superficial em um fluido, ser dependente da temperatura. Como todo processo de solidificação requer um gradiente térmico através da interface sólido-líquido, aparecerá um fluxo radial da região de baixa tensão superficial para a região de alta tensão superficial. Este é um tipo de convecção independente da gravidade que, na Terra, é mascarado pela convecção térmica ou pela convecção constitucional. Como em microgravidade eliminam-se estas duas últimas convecções, a convecção de Marangoni é predominante, podendo ser melhor estudada levando ao aperfeiçoamento de métodos para sua eliminação ou diminuição nos processos terrestres (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

Sedimentação e Flutuação

As partículas (tais como sólidos, bolhas de ar ou gotas de líquidos imiscíveis), quando imersas num fluido ficam sujeitas a uma força de empuxo, que causa uma aceleração que faz com que ela suba ou desça, dependendo da diferença entre sua densidade e a do fluido. A este movimento opõe-se uma força de arrasto (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

Quando as partículas são muito pequenas, da ordem de um ou dois micrometros, sua energia potencial gravitacional é aproximadamente igual à energia térmica das moléculas do fluido. Neste caso, as colisões aleatórias das moléculas produzem for-

ças comparáveis as forças de empuxo nas partículas, mantendo-as numa suspensão estável. Se, porém, as partículas forem maiores, a gravidade terrestre faz com que elas flutuem ou sedimentem. Em microgravidade, é possível manter partículas de tamanho razoável, num estado de suspensão estável. Isto é importante para a investigação de certos processos como polimerização, floculação e preparação de ligas imiscíveis (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

Pressão Hidrostática

A ausência de pressão hidrostática, num ambiente de microgravidade, elimina a tendência de deformação de um líquido ou de um sólido devido à influência de seu próprio peso. Os líquidos, por exemplo, irão tomar a forma que minimize sua energia superficial. Com isso, os meniscos formados entre as interfaces gases-líquidos e sólidos-líquidos serão determinados apenas por suas tensões superficiais, sem a distorção devida à pressão hidrostática. Isto permite a pesquisa de fenômenos de molhamento, como a forma do ângulo de contato entre um líquido e seu cadinho de crescimento. O processo de crescimento por zona flutuante (*floating zone*), é limitado a certos tipos de materiais e configurações, para os quais a tensão superficial é suficientemente grande para conter o líquido sob a influência da força hidrostática. No espaço, esta restrição deixa de existir (FAVIER et al., 1987; AEB, 2008).

Como na ausência de outras forças a forma de um líquido é aquela que minimiza a sua energia superficial. Em microgravidade esta forma é a de uma esfera. Isto, em princípio, permite o processamento do material sem a utilização de recipientes, o que elimina os efeitos de parede, tais como tensões induzidas, contaminação e nucleação espúria.

2.5 Utilização da microgravidade na ciência e tecnologia

A microgravidade é uma ferramenta poderosa para o melhor entendimento de questões fundamentais da ciência, visando encontrar soluções para problemas terrestres. Desta maneira ela permite otimizar e melhorar processos físicos, químicos e biológicos que são importantes na ciência, engenharia e medicina. A utilização da microgravidade começou já nos primeiros anos dos programas espaciais, com experimentos a bordo da Apollo, Skylab e Apollo-Soyuz durante os anos 1960 e 1970 (NAUMANN; HERRING, 1980; FAVIER et al., 1987; HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008).

A motivação para esses estudos era frequentemente puramente científica, na tentativa de melhor observar certas leis fundamentais e fenômenos básicos. A história,

porém, logo demonstrou que respostas à questões puramente científicas logo puderam ser aplicadas praticamente para o desenvolvimento de processos e sistemas e até, as vezes, levaram à descoberta de aplicações de grandes impactos industriais e comerciais.

A ausência de efeitos gravitacionais significa, por exemplo, que a diferença de temperatura num fluido não produz efeitos de convecção, sedimentação e flutuação, simplificando o processo a ser observado (ver Figura 2.12). Sem o acréscimo dos fluxos convectivos, causados pela força da gravidade terrestre, torna-se possível estudar fenômenos de fluxo laminar, oscilatório e turbulento, gerados por outras forças. Com seu melhor entendimento e controle, torna-se possível aumentar a eficiência das usinas de energia elétrica, de processos industriais e da produção alimentícia e farmacêutica.

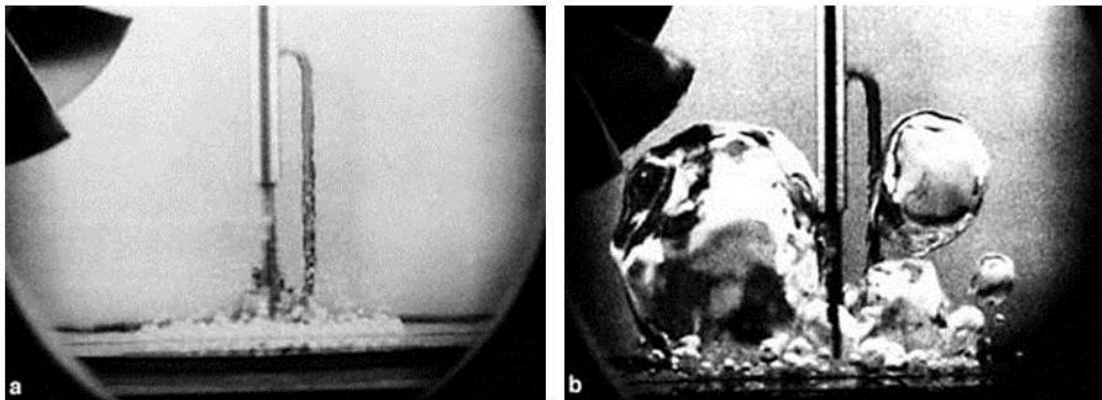


Figura 2.12 - (a) pequenas bolhas de gás sendo carregadas do fundo de um recipiente aquecido para sua superfície, por fluxos convectivos produzidos pela gravidade; (b) a ausência de gravidade, e por conseguinte a ausência de convecção e empuxo, permitem que as bolhas de gás aquecido aumentem de tamanho e permaneçam por muito mais tempo junto ao fundo do recipiente.

Fonte: AEB (2008).

2.5.1 Ciência dos materiais

Em Ciência dos Materiais a microgravidade auxilia a melhorar o entendimento da formação, da estrutura e das propriedades dos mais diversos tipos de materiais. A ausência de gravidade é fundamental para entender a função da convecção, sedimentação e pressão hidrostática na solidificação e no crescimento de cristais, na formação de materiais semicondutores eletrônicos e opto-eletrônicos, ligas, metais, compósi-

tos, cerâmicas, vidros e polímeros (NAUMANN; HERRING, 1980; FAVIER et al., 1987; HAMACHER et al., 1987; AEB, 2008).

Semicondutores

Os semicondutores, que podem se apresentar em forma cristalina, revolucionaram a indústria eletrônica. Apesar do grande avanço na tecnologia do crescimento de cristais semicondutores, existem ainda alguns problemas que devem ser resolvidos. No caso do silício, por exemplo, ainda existem problemas de contaminantes, como o oxigênio, que não são facilmente removíveis pelos métodos normalmente utilizados. Preparar silício ultra puro em microgravidade, sem a utilização de cadinhos e sob ultra alto vácuo na esteira de um veículo espacial orbital, poderá contribuir para um novo patamar na pesquisa de materiais de alta pureza (AEB, 2008).

Outro problema existente nos semicondutores é o da obtenção de uma distribuição uniforme de dopantes, particularmente quando em relativamente altas concentrações, como no caso de detectores infravermelhos. Átomos de impurezas são intencionalmente adicionados ou, em certos casos, aparecem espontaneamente devido a defeitos estequiométricos, para produzir as propriedades elétricas desejadas no dispositivo. Como bastam apenas algumas partes por bilhão desses átomos para alterar dramaticamente as propriedades elétricas, uma distribuição homogênea é altamente desejável para a fabricação de dispositivos de alto desempenho. No caso das ligas semicondutoras do tipo $(A_{1-x}B_x)_{1-y}C_y$, onde A, B e C são elementos químicos e x e y as proporções com que entram na mistura, o grau de homogeneidade necessário é geralmente ainda maior. Esses materiais são intrínsecos, isto é, não necessitam de dopantes para modificar suas características elétricas, que são determinadas pela razão dos componentes que formam a liga, que gera o excesso de elétrons ou de buracos necessário à condução elétrica. Exemplos dessas ligas semicondutoras são o $Ge_{1-x}Si_x$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Cd_xTe$, materiais excelentes para a fabricação de detectores, sendo que sua banda de energia proibida (a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução) pode ser ajustada pela composição, selecionando-se um valor apropriado para x (AEB, 2008).

No entanto, efeitos de convecção, tornam esses materiais não uniformes, prejudicando sua resposta espectral. Vários métodos são testados nos laboratórios para controlar e minimizar a convecção, sem eliminá-la inteiramente. A convecção pode ser causada por gradientes solutais ou por gradientes termiais, tanto axiais como radiais.

O gráfico da Figura 2.13 mostra, na linha azul, o perfil teórico de um crescimento de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,20$) feito em gravidade terrestre. Nota-se que a concentração de SnTe varia continuamente ao longo do eixo axial do cristal. Os pontos experimentais azuis mostram que um crescimento pela técnica de Bridgman segue esse modelo de mistura completa, devido aos efeitos de convecção. A linha vermelha é o perfil teórico de um crescimento em estado estacionário controlado apenas por difusão (*Diffusion Controlled Stead State* - DCSS). Os pontos experimentais vermelhos, obtidos por um crescimento pela técnica de vapor-líquido-sólido (*Vapor Melt Solid* - VMS), mostram que uma fração considerável do cristal manteve-se com a concentração esperada (20%) de SnTe. A técnica de vapor-líquido-sólido (VMS), utilizada na Terra, evita, dentro de certos limites os efeitos de convecção, que seriam totalmente eliminados num crescimento em microgravidade (AEB, 2008).

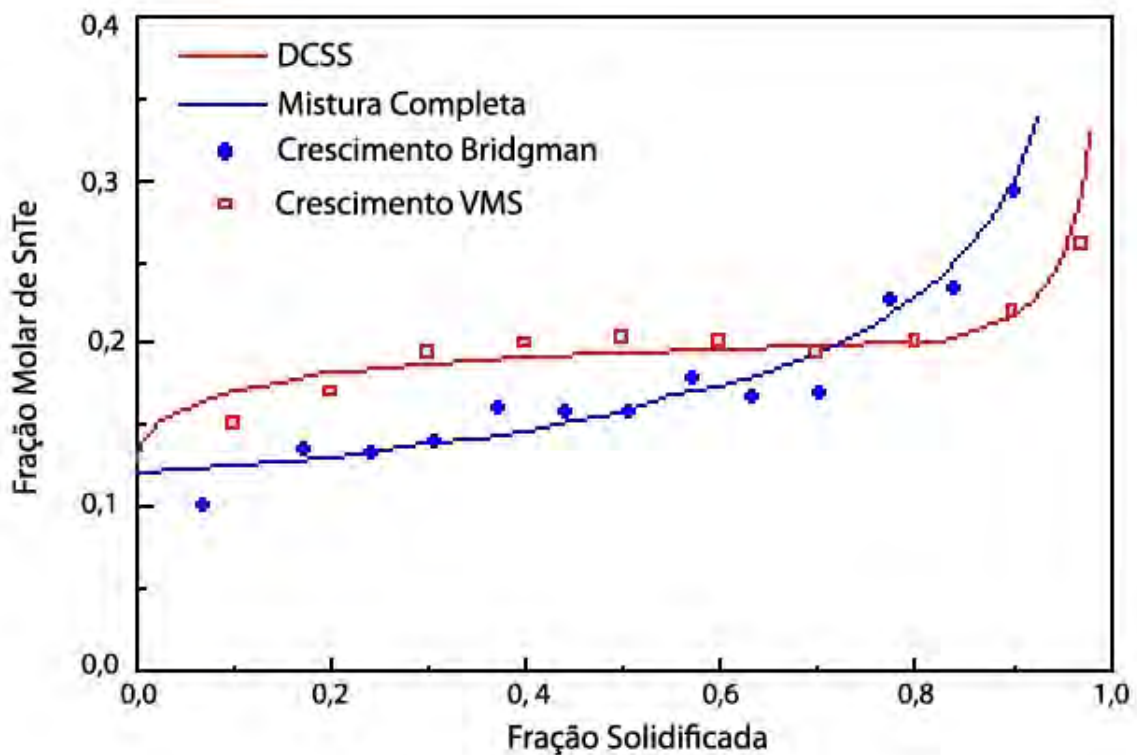


Figura 2.13 - Perfis teórico (linhas) e experimental (pontos) de um crescimento de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,20$) feito em gravidade terrestre.

Fonte: AEB (2008).

A mistura homogênea causada pela ausência de convecção auxilia também na eliminação de defeitos estruturais no cristal semiconductor, mesmo quando o mesmo não é uma liga. Num cristal dopado, a convecção pode causar a formação de estrias, discordâncias e outros tipos de defeitos (AEB, 2008).

A Figura 2.14 mostra a seção de um corte longitudinal de um cristal semiconductor de germânio dopado com gálio, crescido num experimento em foguete de sondagem. A porção inferior do cristal, que foi solidificada sob influência gravitacional, mostra variações na concentração de gálio, evidenciadas pelos estriamentos aleatórios. A porção superior 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 brancos na parte superior são marcas propositalmente para marcar a velocidade do crescimento (AEB, 2008).

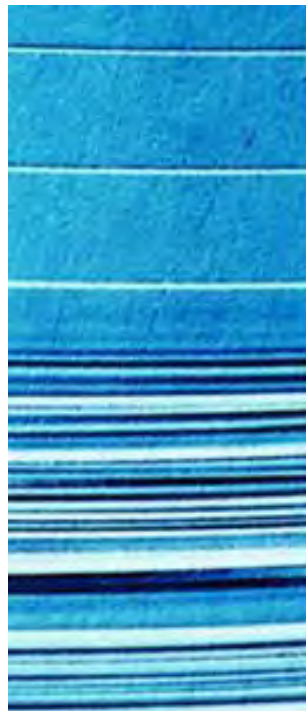


Figura 2.14 - Cristal semiconductor de germânio dopado com gálio, crescido num experimento em foguete de sondagem.

Fonte: AEB (2008).

Metais e suas ligas

Na área de metais e ligas, as pesquisas estão voltadas principalmente para seu processamento e de como suas estruturas e propriedades podem ser controladas. Removendo o efeito da gravidade, pode-se observar mais acuradamente os processos envolvidos na formação de sua estrutura durante a solidificação, que estão diretamente ligadas às suas propriedades mecânicas, à corrosão, à condutibilidade térmica e elétrica e à resistência estrutural, entre outras (AEB, 2008).

Um dos aspectos da solidificação que influencia a microestrutura dos metais e das ligas é a forma da interface existente entre o sólido e o líquido durante os processos de solidificação do material (ver Figura 2.15). Conforme a razão de solidificação aumenta, sob a influência de iguais condições térmicas, a forma da interface de solidificação passa por uma série de transições. Em baixas taxas de solidificação, a interface é planar (reta ou levemente curvada) e, conforme a taxa de crescimento aumenta, a interface apresenta uma textura corrugada até que células tridimensionais se formam no sólido. Um aumento ainda maior na taxa de crescimento causa a formação de dendritas (estruturas em forma de árvores) no sólido. O desenvolvimento dessas três diferentes formas de interfaces e a transição de uma para a outra são controladas pela estabilidade morfológica da interface que, por sua vez, é influenciada por vários fatores. Um fator importante é a convecção devida à força de empuxo, que é dependente da aceleração da gravidade. Um processamento em ambiente de microgravidade eliminaria este fator, permitindo o melhor entendimento de como evolui a microestrutura do material (AEB, 2008).

Outra aplicação de interesse para o uso de microgravidade é a da solidificação polifásica. Alguns materiais, chamados de eutéticos, transformam-se ao solidificar, de uma única fase líquida em mais de uma fase sólida. Sob a gravidade terrestre, a estrutura sólida resultante apresenta a influência de efeitos induzidos pela gravidade, tais como convecção devida a força de empuxo e sedimentação. Já se processados em microgravidade, apresentariam uma estrutura polifásica regularmente dispersa. Ligas com este tipo de estrutura interna podem ser utilizadas como supercondutores, magnetos, catalisadores e contatos elétricos.

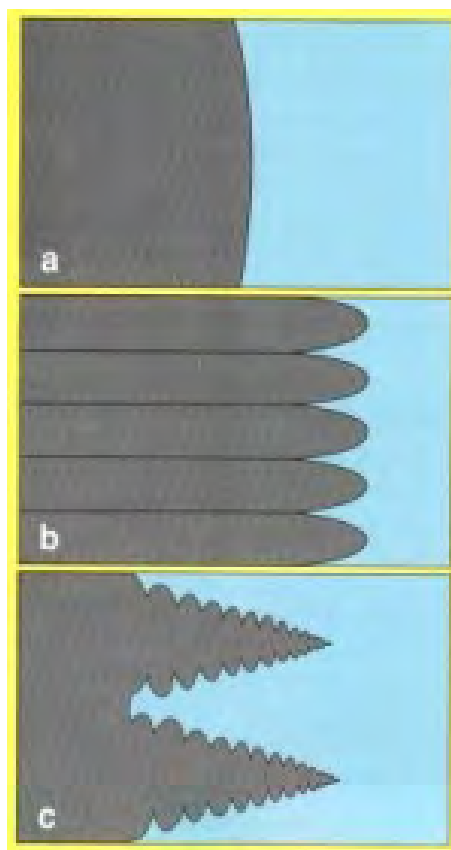


Figura 2.15 - Representação de diferentes formas da interface sólido-líquido durante a solidificação de um metal ou de uma liga: (a) planar; (b) celular e (c) dendrítica. Fonte: AEB (2008).

2.5.2 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 (AEB, 2008).

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 daí, 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 dife-

rença 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).

A Figura 2.16 apresenta um modelo, gerado por computador, de um cristal de proteína essencial ao parasita que causa a doença de Chagas, que afeta o coração e o trato intestinal. Pode-se, a partir do conhecimento de sua estrutura cristalina, projetar medicamentos que interagem com a proteína para inibir sua função, curando a doença. Medicamentos baseados na estrutura das proteínas estão sendo utilizados para o tratamento de doenças como AIDS, câncer e diabetes. Na Figura 2.17, 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).

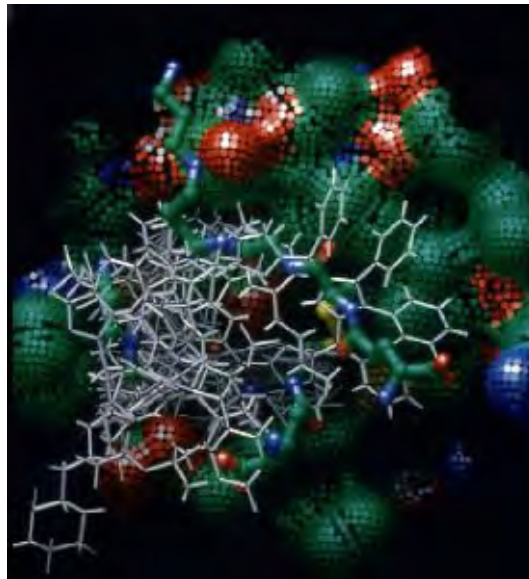


Figura 2.16 - Modelo, gerado por computador, de um cristal de proteína.
Fonte: AEB (2008).

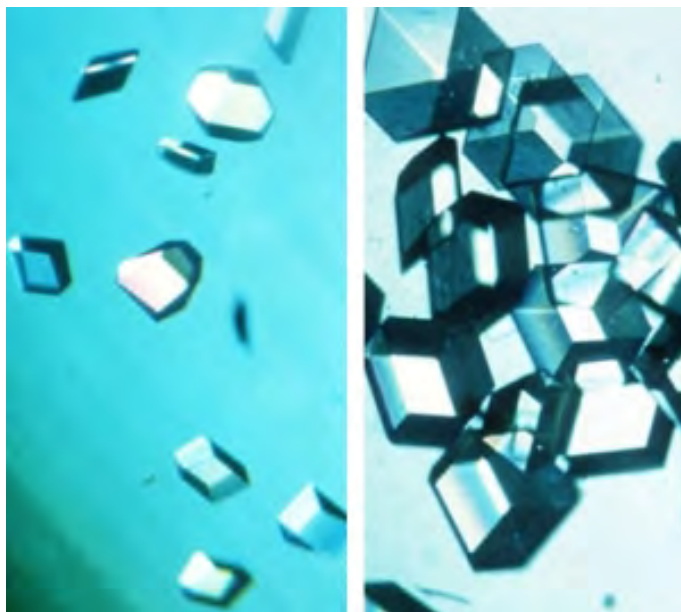


Figura 2.17 - Cristais de insulina crescidos em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita).
Fonte: AEB (2008).

Outra área da biologia que se beneficia da microgravidade é a cultura de células e tecidos. A cultura de tecidos humanos, tanto normais como cancerosos, é uma grande promessa para aplicações médicas, por exemplo, transplantes de tecido em queimados. Entretanto, com os métodos convencionais da Terra, efeitos de fluxo e sedimentação separam as células uma das outras, limitando o número de células disponíveis para agregação. Em microgravidade esses efeitos não ocorrem podendo tornar possível, no futuro, a produção de tecidos com estados de maturação mais semelhantes aos encontrados no corpo humano (AEB, 2008).

2.5.3 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. Seu perfeito entendimento é importante para resolver problemas de poluição, aquecimento global, explosões, etc., e para otimizar processos de produção de energia, meios de transporte em geral e em propulsão de espaçonaves. A microgravidade pode ajudar a entender fenômenos de combustão relacionados à forças dependentes da gravidade, tais como fluxos convectivos e sedimentação (NAUMANN; HERRING, 1980; AEB, 2008).

A Figura 2.18, obtida em um experimento a bordo na estação espacial russa (MIR), mostra a chama de uma vela queimando em microgravidade. A chama tem um comportamento diferente daquele na Terra, pois num ambiente microgravitacional não existem fluxos convectivos para transportar para o topo da vela os produtos mais quentes (menos densos) da combustão (dióxido de carbono, fuligem e vapor de água), formados na base da vela e, ao mesmo tempo, para precipitar os elementos mais frios (mais densos), como o oxigênio, para sua base. Em microgravidade o transporte dos produtos da combustão e dos oxidantes ocorrem de forma muito 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 (AEB, 2008).

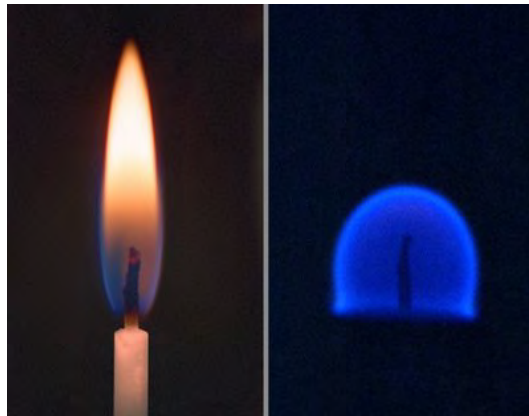


Figura 2.18 - Chama em gravidade terrestre (foto à esquerda) e em microgravidade (foto à direita).

Fonte: AEB (2008).

2.6 Atividades brasileiras de microgravidade

Entre elas a principal é o Programa de Microgravidade brasileiro, que foi criado em 1998 pela Agência Espacial Brasileira (AEB), com o objetivo de fornecer uma sequência regular de oportunidades de voo para a comunidade científica brasileira para realizar experiências e testar o hardware de instalações em ambiente de microgravidade. O Programa apoia as atividades de microgravidade brasileiros, selecionando e monitorando, por meio de instituições como o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/MCTI) e do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE/DCTA), as experiências desde suas fases iniciais do projeto até a missão de voo, fornecendo também apoio financeiro parcial para os projetos aprovados.

O Programa de Microgravidade já contemplou missões na ISS e o desenvolvimento de foguetes de sondagem brasileiros. Até agora, apenas um voo foi feito para a ISS em 2006, levando oito experimentos e o primeiro astronauta brasileiro. Três voos parabólicos foram feitos pelos foguetes brasileiros (BANDEIRA et al., 2002; CORREA et al., 2005; BANDEIRA et al., 2007 A; AN et al., 2011; TOLEDO et al., 2011 A; AN et al., 2012).

2.6.1 Foguete de sondagem

O foguete de sondagem é um veículo concebido para efetuar medições e realizar experimentos científicos durante um voo parabólico sub-orbital. Desde a década de 1960, a NASA tem usado foguetes de sondagem para testar instrumentos usados em satélites e naves espaciais e para fornecer informações sobre o Sol, as galáxias, estrelas e atmosfera da Terra e radiação (HAMACHER et al., 1987; NASA, 2004).

Os foguetes de sondagem são divididos em duas partes: a carga útil e um motor foguete movido a combustão sólida (ver Figura 2.19). Após o lançamento, o motor foguete usa seu combustível, e ele se separa da carga útil caindo de volta para a Terra. Ao mesmo tempo, a carga continua para o espaço adquirindo uma trajetória parabólica, quando se dá início à realização da experiência. Na maioria dos casos, após a carga ter reentrado na atmosfera, ela é trazida, suavemente, à Terra por meio de um paraquedas e é então recuperada (ver Figura 2.20)

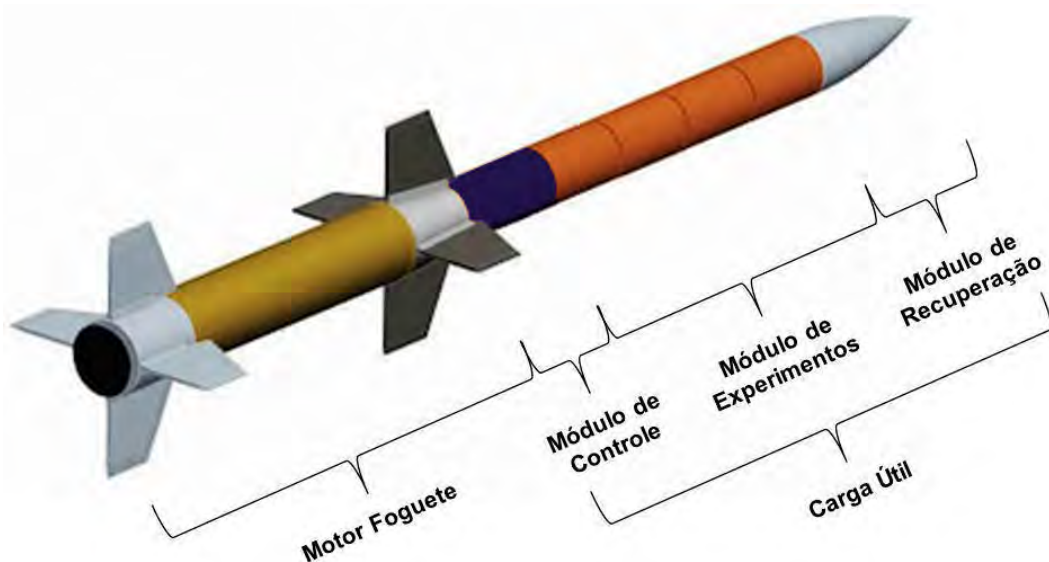


Figura 2.19 - Esquema de um foguete de sondagem.

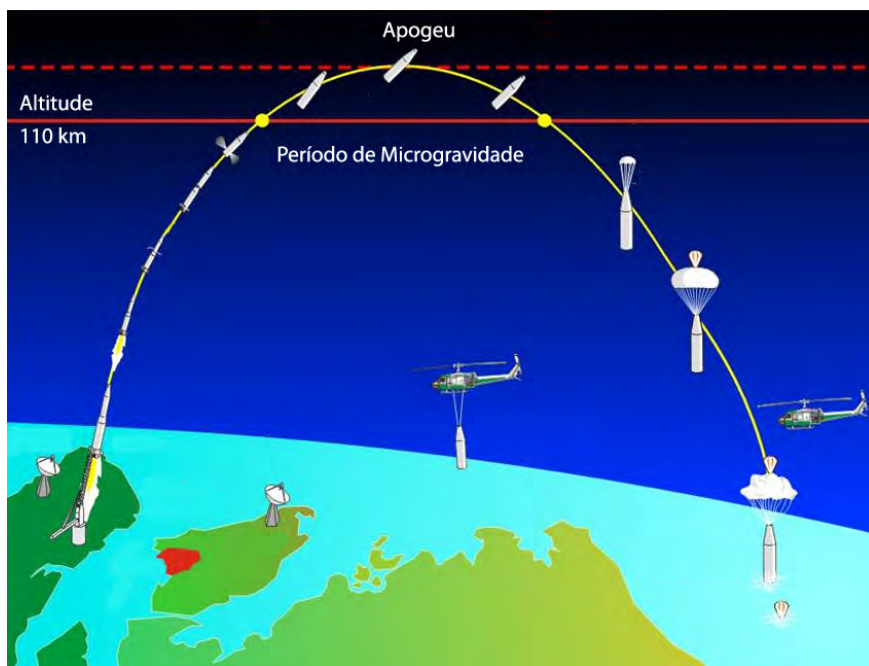


Figura 2.20 - O perfil de voo do foguete de sondagem VS-30 na Operação Cumã.
 Fonte: Adaptado de Correa et al. (2005).

O primeiro voo parabólico financiado pela AEB foi em 2002 e foram selecionados oito experimentos em microgravidade, abrangendo áreas como ciências biológicas, materiais e fenômenos de transporte. Durante o voo de 4 min, foram oferecidos telemetria em tempo real de alta velocidade e de alta resolução de vídeo digital. Para o cenário proposto, a carga iria pousar no mar com a ajuda de paraquedas e ser recuperado por um helicóptero.

Os experimentos foram lançados por um foguete de sondagem brasileiro de mono-estágio-o VS-30 (3 a 4 minutos de microgravidade), fabricado/montado pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), do Centro de Lançamento de Alcântara. Uma falha na abertura do paraquedas resultou na perda da carga útil no mar, tornando impossível a recuperação dos experimentos. Um segundo voo foi feito em 2007 (que também não obteve sucesso na recuperação da carga útil) e um terceiro em 2010 (onde se recuperou a carga útil), já com foguetes de dois estágios denominados VSB-30 (6 a 8 minutos de microgravidade). O VSB-30 é capaz de transportar cargas com massa de até 400 kg durante cerca de 360 s em um voo balístico acima de 300 km. O foguete transporta um compartimento para carga útil, com base na tecnologia TEXUS, programa de foguete de sondagem Europeu/Alemão desenvolvido pela *European Space Agency* (ESA) e pela *German Space Agency* (DLR), que desde 2005

com a aposentadoria do foguete britânico *Skylark* vem cooperando com o Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) para desenvolver o VSB-30 (BANDEIRA et al., 2002; CORREA et al., 2005; BANDEIRA et al., 2007 A; AN et al., 2011; GARCIA et al., 2011; TOLEDO et al., 2011 A; AN et al., 2012).

A Figura 2.21 mostra esses foguetes e a Tabela 2.1 resume algumas das principais características dos foguetes brasileiros operacionais para fins de microgravidade. A Figura 2.22 mostra a carga útil que é utilizada para transportar os experimentos de microgravidade no foguete VSB-30. Após o voo parabólico a carga cai no mar auxiliada por paraquedas e é recuperada por helicópteros da Força Aérea Brasileira.



Figura 2.21 - Foguetes de sondagem brasileiros feitos no IAE. O VS-30 foi utilizado no 1º voo e o VSB-30 foi utilizado no 2º e 3º voos.

Fonte: An et al. (2011).

Tabela 2.1 - Características dos foguetes de sondagem (CORREA et al., 2005).

| CARACTERÍSTICAS | FOGUETE | | |
|------------------------------------|---------|-------------|--------------|
| | VS-30 | VSB-30 | VSB-30/ORION |
| Número de Estágios | 1 | 2 | 2 |
| Motor Foguete | S30 | S31 / S30 | S30 / Orion |
| Comprimento (mm) | 4094 | 3310 / 4094 | 3700 / 2657 |
| Diâmetro Externo (mm) | 557 | 557 | 356 |
| Massa (kg) | 1183 | 995 / 1236 | 1166 / 425 |
| Tempo de Microgravidade (s) | 180 | 450 | 450 |
| Tempo de Queima de Combustível (s) | 19 | 12 / 19 | 19 / 22 |
| Apogeu (km) | 150 | 330 | 330 |



Figura 2.22 - Carga útil do VSB-30 em testes no LIT/INPE.
Fonte: An et al. (2011).

2.6.2 Tubo de queda livre

Em paralelo ao programa de microgravidade da AEB, o LAS/INPE desenvolve pesquisas em microgravidade utilizando de um tubo de queda livre. O tubo de queda livre é uma construção vertical concebida para oferecer, durante curtos períodos de tempo, um estado de queda livre (ausência de gravidade). No tubo, a amostra sob vácuo ou em atmosfera controlada é sujeita a uma queda livre que varia de 3 a

50 metros. Nas últimas décadas, com a expansão em pesquisas em várias áreas das ciências, entre elas a dos materiais em microgravidade, o tubo de queda livre surgiu com uma opção mais simples e de baixo custo operacional, se comparado com outros meios para acessar este tipo de ambiente. Embora proporcionem microgravidade de poucos segundos, é suficiente para o estudo de solidificação de diversos tipos de materiais (HAMACHER et al., 1987; AN et al., 2007; TOLEDO, 2009).

No caso de experimentos de solidificação os tubos específicos são constituídos basicamente por um tubo vertical com o comprimento e o diâmetro variados, no qual é acoplado, na extremidade superior, um sistema de aquecimento (forno) e um dispositivo para pulverizar as amostras, na forma de gotículas. Na sua extremidade inferior é acoplado um coletor de amostras, e possui também um sistema de evacuação e controle de atmosfera interna por meio de gases inertes, conforme apresentado na Figura 2.23 (TOLEDO, 2009).

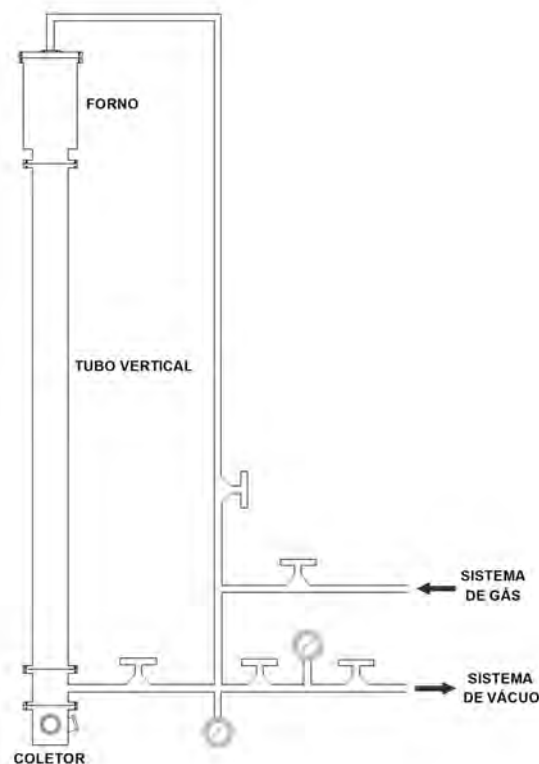


Figura 2.23 - Esquema básico de um tubo de queda livre utilizado para experimentos de solidificação.

Fonte: Toledo (2009).

3 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS E LIGAS

A metalurgia, ciência que lida com metais e suas ligas, constitui um dos domínios mais importante da produção de materiais. Praticada por vários milhares de anos, continua a ser um importante campo para investigações científicas. Inúmeras questões sobre a formação da estrutura dos materiais solidificados ainda estão sem resposta (fluxo de calor e transporte do soluto por exemplo). Incluindo os problemas fundamentais relacionados com a solidificação dos materiais e física do estado sólido. O avanço tecnológico, otimizando as estruturas dos materiais, a fim de obter as desejadas propriedades físicas ou mecânicas, apenas pode ser atingido de forma eficiente quando estas questões forem resolvidas (FAVIER *et al.*, 1987).

Assim para otimização dos materiais metálicos fundidos é fundamental a compreensão da relação entre as variáveis de solidificação e a estrutura resultante para o desenvolvimento de peças fundidas de alta qualidade. A solidificação de uma liga envolve fluxo de calor do fluido e do transporte de solutos, que influenciam o desenvolvimento tanto da macroestrutura quanto da microestrutura. A previsão dessas estruturas é de grande interesse para o planejamento e avaliação das propriedades mecânicas de peças fundidas.

A solidificação de metais e suas ligas depende de uma variedade de mecanismos, e estes são, geralmente, agrupados sob os termos genéricos de nucleação e crescimento, sendo que ambos são afetados de forma direta ou indireta pela gravidade. Até agora, a importância mais significativa para pesquisas em microgravidade na metalurgia foi a aceitação da gravidade como parâmetro independente na teoria de solidificação. Segundo Kurz e Fisher (1992), até cerca da primeira metade do século XX a maior parte das teorias desenvolvidas para descrever os fenômenos da solidificação era baseada no pressuposto que não ocorria convecção (fenômeno associado diretamente à gravidade) durante o processo de solidificação, considerando a convecção desprezível e, portanto, não diretamente ligada ao processo, ou seja, os fenômenos da solidificação eram baseados em mecanismos de transporte puramente difusivos. A partir da década de 1970, a gravidade (convecção) vem aparecendo explicitamente em equações de teorias nas áreas de segregação, estabilidade morfológica, bem como nos crescimentos celulares e dendríticos e, assim, os experimentos em ambiente de microgravidade são um meio importante de validar essas teorias (HAMACHER *et al.*, 1987; HURLE *et al.*, 1987; FAVIER *et al.*, 1987; DHINDAW, 2001).

De acordo com HURLE *et al.* (1987), as imperfeições estruturais em materiais solidificados a partir do estado líquido estão relacionadas com: diferença de densidade

dos materiais, super-resfriamento constitucional, fluxo convectivo e pressão hidrostática atuando nas fases sólida e líquida e também na interface. Todas essas causas estão associadas à gravidade, sendo que o fluxo convectivo também está associado a heterogeneidades macroscópicas que são consequências diretas do fenômeno de segregação.

As técnicas mais difundidas/ utilizadas no crescimento de cristais volumétricos por massas fundidas são a de Czochralski e a solidificação direcional (HURLE et al., 1987), sendo que a última também possibilita o crescimento de cristais polifásicos (ligas eutéticas).

3.1 Fundamentos da solidificação

A solidificação pode ser definida, em termos macroscópicos, pelo processo de transformação da fase líquida em fase sólida. Assim pode-se tratá-la em termos das propriedades dos materiais: temperatura, calor latente, composição e energia livre de superfície. Do ponto de vista microscópico, a solidificação pode ser entendida como um processo de duas etapas sucessivas: a de nucleação e a de crescimento, que resultam na transformação da fase do material, de líquida para sólida (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

3.1.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão (T_F) pode ser definido como a temperatura na qual um elemento puro ou composto pode coexistir na forma de sólido cristalino quanto como líquido. Assim sendo, essa temperatura é a única em que os dois estados de agregação (líquido e sólido) podem coexistir em equilíbrio. Do ponto de vista termodinâmico, é definido como a temperatura na qual as energias livres (G) das duas fases (líquida e sólida) são iguais, ou seja, $G_L = G_S$, onde os subscritos L e S se referem às fases líquida e sólida, respectivamente (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

Sabe-se que, no equilíbrio, o ponto de fusão, a temperatura e a energia livre das duas fases são iguais. Assim, expressando as condições de equilíbrio em critérios termodinâmicos, ou seja, em termos da teoria de Gibbs para energia livre, que relaciona a entalpia (H), a temperatura absoluta (T) e a entropia (S) do sistema, tem-se:

$$(S_L - S_S) = \frac{(H_L - H_S)}{T_F}. \quad (3.1)$$

Sabe-se, também que, o calor latente (L) é a energia necessária para alterar a fase de uma substância, ou seja, a diferença da entalpia entre as fases (ΔH) e que a diferença de entropia entre as fases (ΔS) mostra a variação em ordenação microscópica que ocorre pela transformação de um líquido em sólido. Assim, reescrevendo a equação (3.1), tem-se que:

$$\Delta S = \frac{(L)}{T_F}. \quad (3.2)$$

A equação (3.2) evidencia que a variação em ordenação que ocorre pela transformação de um líquido em sólido pode ser quantificada pela relação existente entre calor latente e o ponto de fusão.

3.1.2 Super-resfriamento térmico

Embora se admita que o líquido inicie a transformação em sólido quando atinge a temperatura de equilíbrio entre as duas fases - ponto de fusão - observa-se frequentemente, na prática, o surgimento de partículas sólidas em temperaturas inferiores a T_F . A essa diferença de temperatura denomina-se super-resfriamento térmico (T_F), *undercooling*, ou seja, $\Delta T_R = T_F - T_R$, onde T_R é a temperatura de super-resfriamento.

O super-resfriamento influenciará na solidificação dos materiais submetidos a ele, uma vez que a nucleação ocorre nos locais que apresentam esse super-resfriamento e os processos de cristalização sob elevados super-resfriamentos ocorrem com taxas mais rápidas.

O grau do super-resfriamento de um determinado material, segundo [FAVIER et al. \(1987\)](#), depende 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;
- massa específica;
- eficiência da nucleação heterogênea;
- taxas de resfriamento externas impostas ao sistema.

Os quatro primeiros fatores são intrínsecos aos materiais, enquanto que os dois últimos são parâmetros do processo.

Sabe-se que, após o líquido atingir a temperatura T_R , esse se encontra super-resfriado; mas, uma vez iniciada a transformação em sólido, a temperatura do líquido remanescente atinge rapidamente uma temperatura superior a T_R em função do calor latente que é liberado, e dependendo do volume remanescente de líquido pode se voltar a atingir a temperatura de fusão. Os sólidos amorfos apresentam uma estrutura similar à de um líquido super-resfriado, porém; como não ocorre mudança na ordenação atômica, não há liberação de calor latente, e a curva de resfriamento é uma exponencial decrescente. Os três casos típicos são mostrados na Figura 3.1.

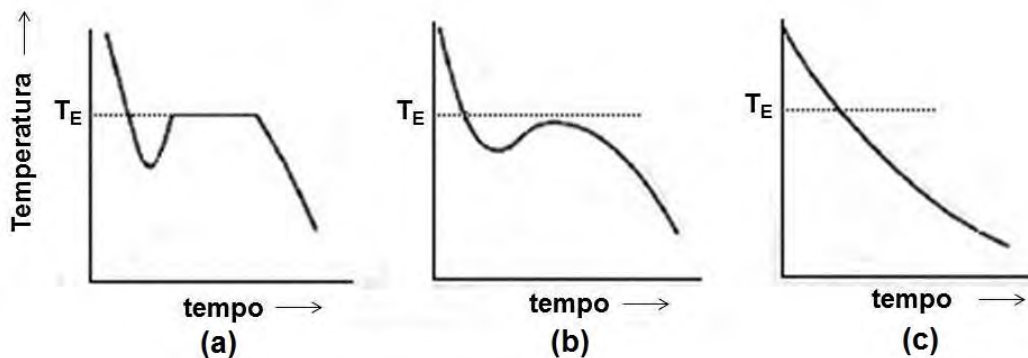


Figura 3.1 - Casos típicos de curvas de resfriamento: (a) elemento puro com super-resfriamento nítido; (b) mesma situação anterior sem retorno ao ponto de fusão e (c) sólido amorfo.

Fonte: GARCIA (2007).

3.1.3 Super-resfriamento constitucional

O líquido que se encontra em contato com a interface sólido/líquido possui uma concentração que geralmente difere da concentração existente no seio da fase líquida. Se o coeficiente o coeficiente de partição do soluto for menor que 1 ($k < 1$), o soluto será segregado para a fase líquida e, caso haja acúmulo de soluto junto à interface, a temperatura *liquidus* do líquido em contato com a mesma será menor do que a do líquido distante da interface (CHALMERS, 1964).

O perfil de temperatura do líquido é representado na Figura 3.2, que corresponde ao caso no qual todo o líquido está a uma temperatura acima da temperatura da interface; no entanto o líquido está super-resfriado no sentido que está abaixo da temperatura *liquidus* (temperatura de equilíbrio, extraída do diagrama de fases). Tal super-resfriamento é denominado de super-resfriamento constitucional (SRC) (CHALMERS, 1964), onde o termo constitucional indica que o super-resfriamento advém de uma mudança de composição (segregação do soluto) e não de temperatura.

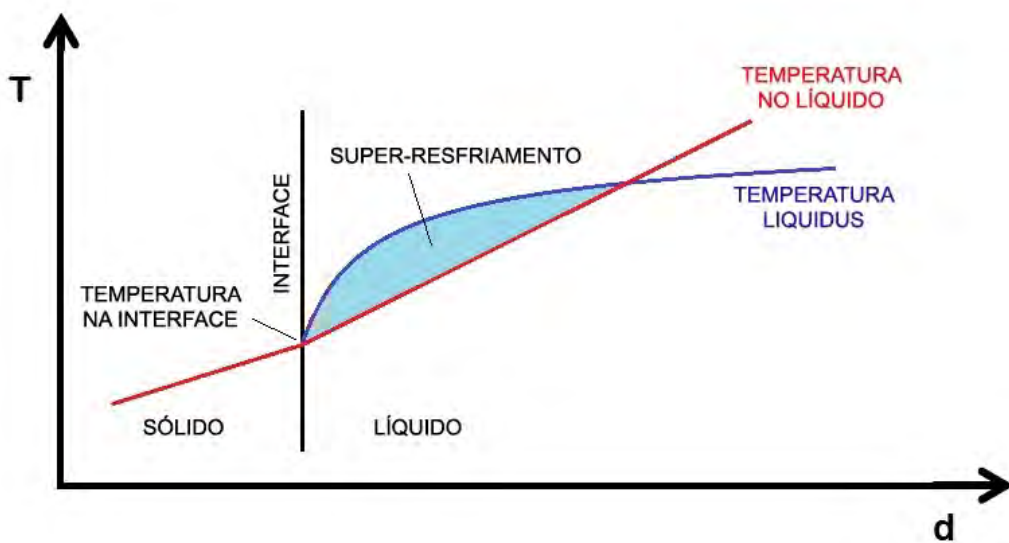


Figura 3.2 - Variação do super-resfriamento no líquido à frente da interface sólido/líquido.
 Fonte: Adaptado de CHALMERS (1964).

3.1.4 Nucleação

A nucleação é definida como a formação de uma nova fase (sólida) a partir de outra (líquida), em posições específicas e caracterizada por contornos bem definidos que a separam do meio que a gerou. A nucleação pode ocorrer de duas formas distintas denominadas nucleação homogênea e nucleação heterogênea (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978).

Nucleação homogênea

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo, diz-se que a nucleação é homogênea. No caso dos metais, pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, denominadas embriões da fase sólida, mesmo para temperaturas acima do ponto de fusão. Esses embriões não são estáveis e podem continuar instáveis mesmo em certos valores de temperatura abaixo do ponto de fusão (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

Para que os embriões possam sobreviver na fase líquida sob a forma de núcleos estáveis, do ponto de vista termodinâmico torna-se necessário que a fase líquida esteja em uma temperatura inferior à temperatura de fusão, uma vez que, para temperaturas abaixo da T_F , a fase sólida é a fase mais estável já que apresenta menor energia livre. Em outras palavras, o líquido precisa ser submetido a um super-resfriamento térmico para que haja a formação de núcleos sólidos estáveis.

Entretanto, a variação de energia livre de volume (ΔG_V) é negativa na transformação do estado líquido para o sólido; mas, quando há a formação de um embrião, cria-se também uma superfície que separa o líquido desordenado da ordenação cristalina. Associada a essa superfície existe uma variação de energia livre de superfície positiva (ΔG_S). Dessa forma, o embrião só sobrevive se a energia livre total diminuir, e que a variação de energia livre total (ΔG) de um sistema é dada pela somatória das variações de energia livre de volume e de superfície, ou seja, $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$.

Analisando a estabilidade do embrião em função de seu tamanho, essa condição sugere que a nucleação homogênea possa ocorrer por meio da formação de embriões esféricos, uma vez que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume, ou seja, a superfície mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião. Assim a variação total de energia livre (ΔG) para formação de uma partícula esférica sólida de raio r , é dada por:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T_R}{T_F} + 4\pi r^2 \sigma_{SL}, \quad (3.3)$$

onde L é o calor latente de fusão, ΔT_R o super-resfriamento e σ_{SL} é a energia superficial sólido/líquido. Na Figura 3.3, a variação total da energia livre é mostrada em função das variações de energia livre de volume e de superfície e do raio da partícula.

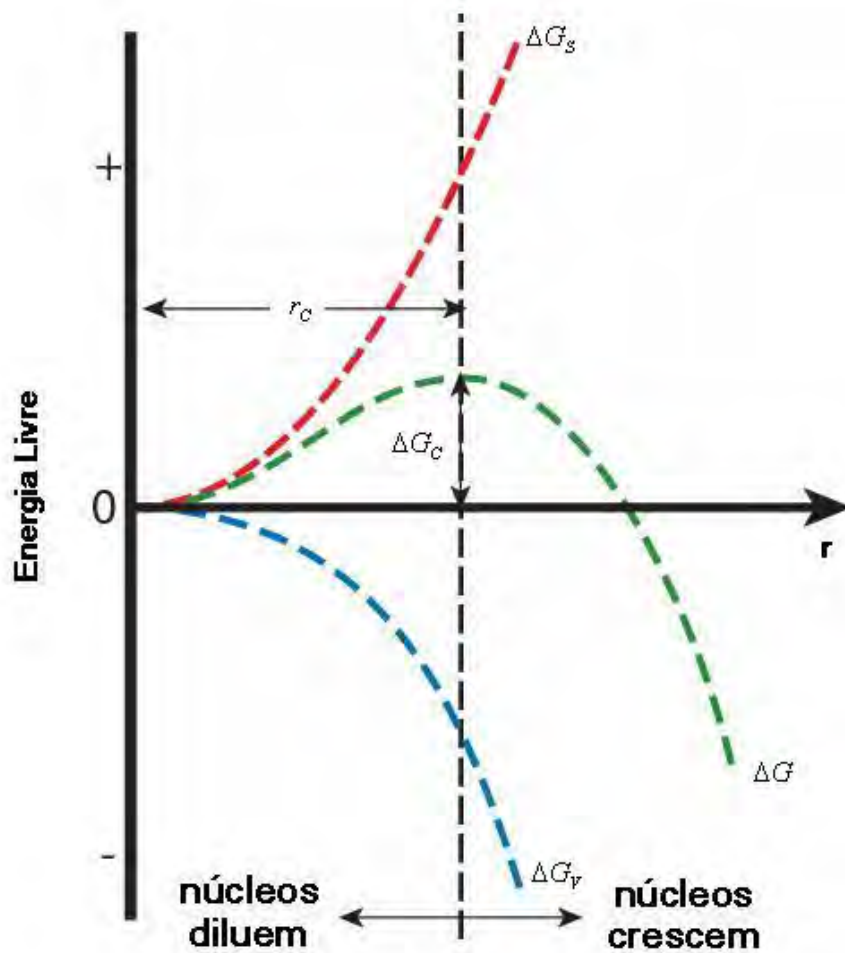


Figura 3.3 - Evolução da variação total de energia livre ΔG com o raio do embrião do núcleo.

Fonte: Adaptado de CHALMERS (1964).

Sabe-se que o sistema tende à maior estabilidade ao decrescer sua energia livre. Assim, ao analisar a curva da Figura 3.3, percebe-se a existência de uma energia livre crítica (ΔG_C) associada a um raio crítico (r_C). Isso ocorre porque a somatória dos componentes de energia (ΔG_V e ΔG_S) conduz a uma curva resultante que passa por um valor máximo, ou seja, pode-se entender que é a energia mínima de ativação que precisa ser alcançada para formar um núcleo estável de raio r_C .

O valor do raio crítico pode ser determinado derivando-se a equação (3.3) em função

do raio e igualando-se o resultado a zero. Assim, obtém-se:

$$r_C = \frac{2\sigma_{SL}T_F}{L\Delta T_R}. \quad (3.4)$$

Desta forma, o valor da energia livre crítica pode ser obtido combinando-se as equações (3.3) e (3.4), resultando em:

$$\Delta G_C = \frac{16\pi\sigma^3_{SL}T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2}. \quad (3.5)$$

A análise das equações (3.4) e (3.5) revela que tanto o raio crítico como a energia crítica diminuem de valor à medida que aumenta o super-resfriamento térmico, conforme revela a Figura 3.4, ou seja, o aumento do super-resfriamento térmico é um fator estimulante da nucleação homogênea, pois a nucleação passa a ocorrer com menor dispêndio de energia.

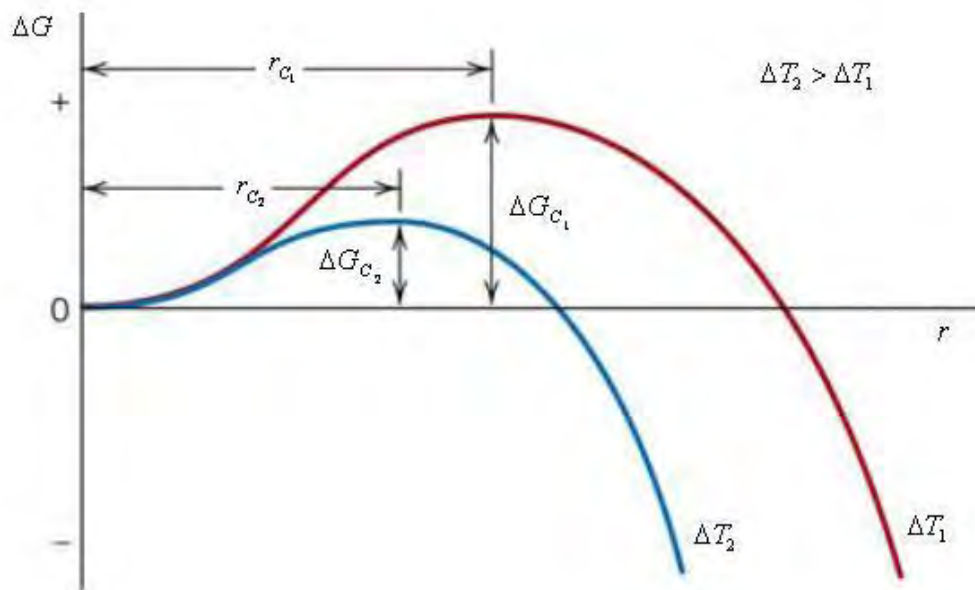


Figura 3.4 - Evolução da variação da energia livre crítica ΔG_C e do raio crítico r_C do núcleo com super-resfriamento.

Fonte: Adaptado de CHALMERS (1964).

A intensidade de formação de núcleos sólidos no meio da fase líquida é traduzida pela taxa de nucleação (I), cuja equação equivalente à derivada por Turnbull e Fisher (TURNBULL; FISHER, 1949; FLEMINGS, 1974), proposta originalmente para a condensação de gotas líquidas a partir do vapor, pode ser escrita na forma:

$$I = \left(\frac{D}{a^2}\right) \left(\frac{4\pi r_C^2}{a^2}\right) C_L \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT}\right), \quad (3.6)$$

onde I é a taxa de nucleação (núcleos/ m^3s); a é a distância que um átomo do líquido deve saltar para agregar-se ao embrião sólido (m); C_L é o número de átomos/ m^3 no líquido; D é o coeficiente de difusão do líquido (m^2/s); k é a constante de Boltzmann ($= 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura de nucleação ($T_F - \Delta T_R$).

Para materiais não viscosos como os metais, consideram-se alguns valores típicos para a equação (3.6), que pode ser reescrita na forma:

$$I \cong 10^{40} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT}\right). \quad (3.7)$$

A forma da equação (3.6) indica que a taxa de nucleação é extremamente sensível à magnitude do super-resfriamento ΔT_R , sendo que o valor de I permanece muito baixo até que um determinado valor crítico de ΔT_R seja alcançado, quando então cresce de forma extremamente rápida, conforme mostra a Figura 3.5.

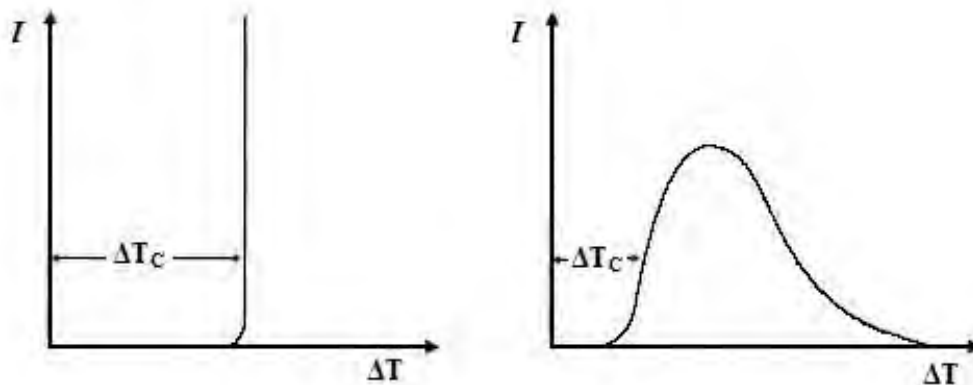


Figura 3.5 - Variação da taxa de nucleação I com o super-resfriamento ΔT_R : (a) líquidos não viscosos como os metais e (b) líquidos viscosos como os vidros e polímeros. Fonte: GARCIA (2007).

Nucleação heterogênea

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido com o auxílio de algum tipo de estimulante energético externo, tais como elementos de liga refinadores de grão, impurezas, inclusões sólidas, paredes do recipiente, inoculantes e aditivos, diz-se que a nucleação é heterogênea. A nucleação heterogênea caracteriza-se pela ingerência de agentes estranhos ao sistema, denominados substratos, que atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

Sob essas condições, pode se considerar que o núcleo surge na forma de uma calota esférica, sobre um substrato plano, conforme apresentado no esquema da Figura 3.6, aproveitando a energia de superfície ali disponível. Dessa forma, para que haja estabilidade no núcleo faz-se necessário o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as três superfícies em contato, ou seja, $\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos \theta$, onde σ_{LT} é a energia superficial líquido/substrato; σ_{ST} a energia superficial sólido/substrato; σ_{SL} a energia superficial sólido/líquido e θ é o ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre o embrião e o substrato.

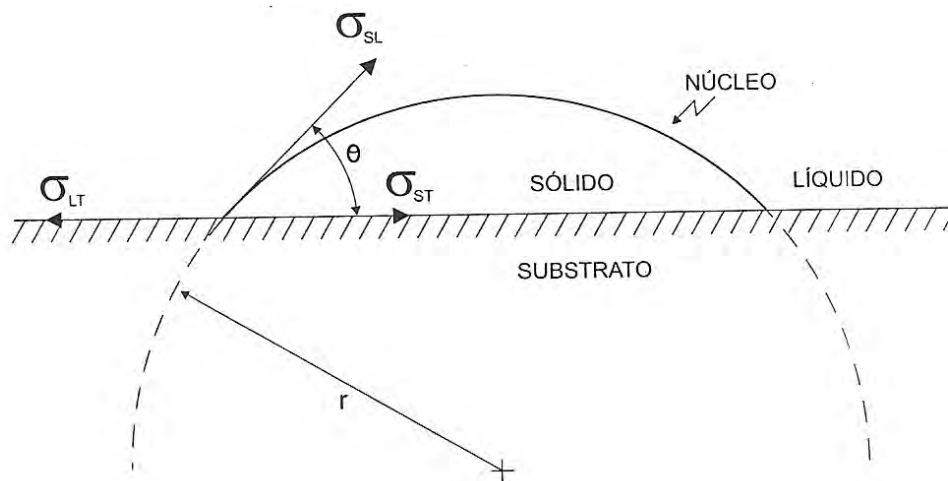


Figura 3.6 - Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea.

Fonte: GARCIA (2007).

Com isso, adotando-se um procedimento semelhante ao utilizado na nucleação homogênea, pode-se determinar a variação total da energia livre ΔG pela expressão:

$$\Delta G = S_{SL}\sigma_{SL} + S_{ST}(\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) + V\Delta G_V, \quad (3.8)$$

onde $S_{SL} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ é a superfície sólido/líquido; $S_{ST} = \pi r^2(1 - \cos^2\theta)$ é a superfície sólido/substrato; $V = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ é o volume da calota esférica; e $\Delta G_V = L\frac{\Delta T_R}{T_F}$, é a variação da energia livre/unidade de volume.

Derivando a equação (3.8) em relação ao raio e igualando-se a zero, chega-se à equação (3.4) que define o raio crítico de um núcleo sólido. Substituindo a equação (3.4) na equação (3.8), determina-se a variação crítica de energia livre para nucleação heterogênea, dada por:

$$\Delta G_C = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2} \left[\frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \right]. \quad (3.9)$$

Percebe-se que essa última expressão difere da obtida para nucleação homogênea, equação (3.5), pelo fator $f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$. Desta forma, conclui-se que a nucleação homogênea é um caso limite da nucleação heterogênea para um ângulo de $\theta = 180^\circ$, condição em que o substrato não apresenta afinidade ou interação energética com o líquido, já que $\theta = 180^\circ \rightarrow f(\theta) = 1$.

Nota-se que o ângulo de molhamento, θ , influi diretamente na taxa de nucleação heterogênea, I , que é dada por:

$$I = \left(\frac{D}{a^2} \right) \left(\frac{2\pi r_C^2(1 - \cos\theta)}{a^2} \right) C_a \exp \left[\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT} \right) f(\theta) \right], \quad (3.10)$$

onde C_a é o número de átomos na superfície do substrato por unidade de volume líquido. Saliente-se que a taxa de nucleação depende da área superficial total dos núcleos presentes, uma vez que C_a é diretamente proporcional a essa quantidade e que o fator $f(\theta)$ atua como um redutor na energia livre em função do ângulo de contato (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

Desta forma, no caso particular de metais, adotando valores específicos ($C_a \cong 10^{20} m^3$; $a \cong 0,3 \cdot 10^{-9} m$; e $D \cong 10^{-9} m^2/s$) e substituindo-os na equação (3.10), pode-se reescrevê-la da forma (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007):

$$I = 10^{30} \exp \left[\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT} \right) f(\theta) \right]. \quad (3.11)$$

3.1.5 Crescimento

Uma vez consolidado o núcleo sólido, tem-se início a fase de crescimento que depende da facilidade com que os átomos se encontrem para ligarem-se à interface de crescimento, ou seja, depende da interface sólido/líquido em nível atômico. Destacam-se dois tipos de estruturas de interface conforme mostra o esquema da Figura 3.7: a interface rugosa ou difusa e a interface lisa ou facetada (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

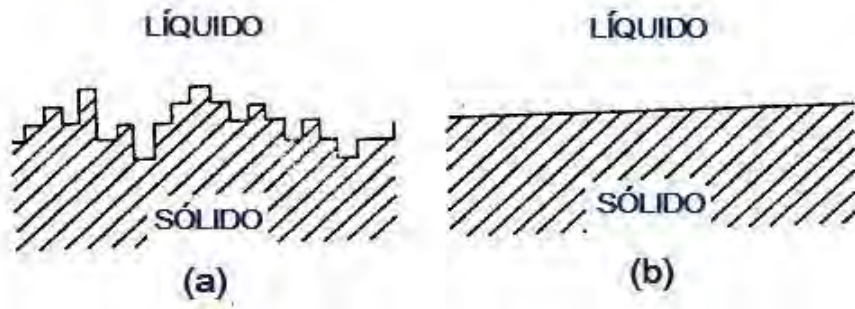


Figura 3.7 - Tipos de interface sólido/líquido: (a) rugosa ou difusa; (b) lisa ou facetada.
Fonte: GARCIA (2007).

A interface difusa caracteriza-se por uma faixa mista de regiões ordenadas e desordenadas entre o sólido e o líquido, onde a ordenação atômica aumenta em função do posicionamento correto dos átomos no reticulado e da liberação do calor latente do sistema. A interface facetada caracteriza-se como interface densamente compactada e plana em nível atômico, onde a transição sólido/líquido ocorre em uma pequena faixa de camadas atômicas.

Jackson (1958) propõe que a formação desses dois tipos de interface está ligada à variação de energia livre de superfície, ΔG_S , por ocasião da incorporação aleatória de átomos às camadas atômicas de maior ordenação. Essa variação é expressa por:

$$\frac{\Delta G_S}{nkT_F} = \alpha_J x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (3.12)$$

onde n é o número de posições atômicas na interface; k é a constante de Boltzmann ($= 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K); T_F é a temperatura de fusão; x é a proporção de átomos ordenados e α_J é a constante adimensional de Jackson que define o tipo de material e é dada por:

$$\alpha_J = \frac{L}{RT_F} \cong \frac{\Delta S_F}{R}, \quad (3.13)$$

onde L_F é o calor latente de fusão; R é a constante dos gases ($= 8,31$ J/molK) e ΔS_F é a entropia de fusão (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; KURZ; FISHER, 1992; GARCIA, 2007).

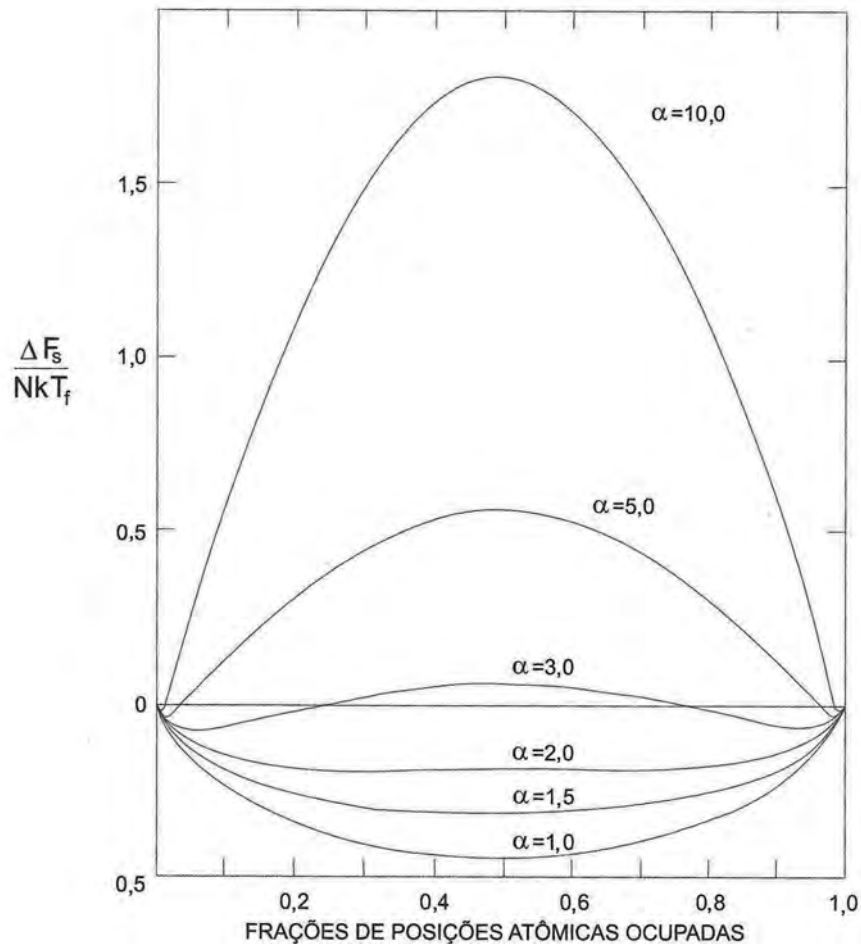


Figura 3.8 - Variação relativa da energia livre de superfície com a fração de posições atômicas ocupadas.

Fonte: Adaptado de Jackson (1958).

De um modo geral, pode-se afirmar que, quanto maiores as diferenças entre as estruturas e as ligações atômicas entre a fase líquida e sólida, mais estreita é a região de transição líquido/sólido, ou seja, maior a constante α_J . A Figura 3.8 mostra a forma gráfica da equação (3.12) para vários valores de α_J , onde se vê que: $\alpha_J \leq 2$ caracteriza a interface difusa (no mínimo 50% das posições atômicas ocupadas); $\alpha_J \geq 5$ caracteriza a interface facetada (quase a totalidade das posições atômicas ocupadas) e, na faixa intermediária, $2 < \alpha_J < 5$, o crescimento dá-se de forma complexa caracterizando uma mistura da interface difusa e facetada.

3.2 Ligas eutéticas

A análise de diversos diagramas de fases de sistemas binários revela, em grande parte, a ocorrência de uma transformação caracterizada pelo crescimento simultâneo de duas fases sólidas (α e β) a partir do líquido em ponto de fusão menor do que os apresentados pelos constituintes que compõem o sistema. Tal transformação é denominada eutética e ocorre em um ponto do diagrama de equilíbrio fases a uma temperatura e concentração específicas:



A reação eutética ocorre nos sistemas anisomorfos, ou seja, naqueles em que seus componentes levam à formação de mais de uma fase sólida. Nesses sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pela geração de fases intermediárias estáveis. É importante notar que a reação eutética não é exclusiva de sistemas binários, ocorrendo em sistemas ternários ou mesmo quaternários, onde o líquido está em equilíbrio com duas, três ou mais fases sólidas distintas (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; KURZ; FISHER, 1992; GARCIA, 2007). Entretanto, como existe grande número de ligas compostas por duas fases, este é o caso considerado neste trabalho.

Os principais aspectos que caracterizam um diagrama eutético binário simples são: a completa solubilidade no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido, e dois pares de linhas *liquidus* e *solidus*. As duas linhas *liquidus* encontram-se no ponto eutético, enquanto que uma linha horizontal à temperatura eutética faz a conexão entre as duas soluções sólidas terminais, conforme é mostrado na Figura 3.9 (a). Nesses diagramas, são encontradas três regiões monofásicas distintas α , β e líquida. A fase α consiste em uma solução sólida rica em A ; ela possui B como o componente soluto. A fase β consiste em uma solução sólida rica em B ; ela possui

A como o componente soluto. Existem também três regiões bifásicas que podem ser encontradas no sistema: $\alpha + L$, $\beta + L$ e $\alpha + \beta$, que coexistem nas respectivas regiões das fases.

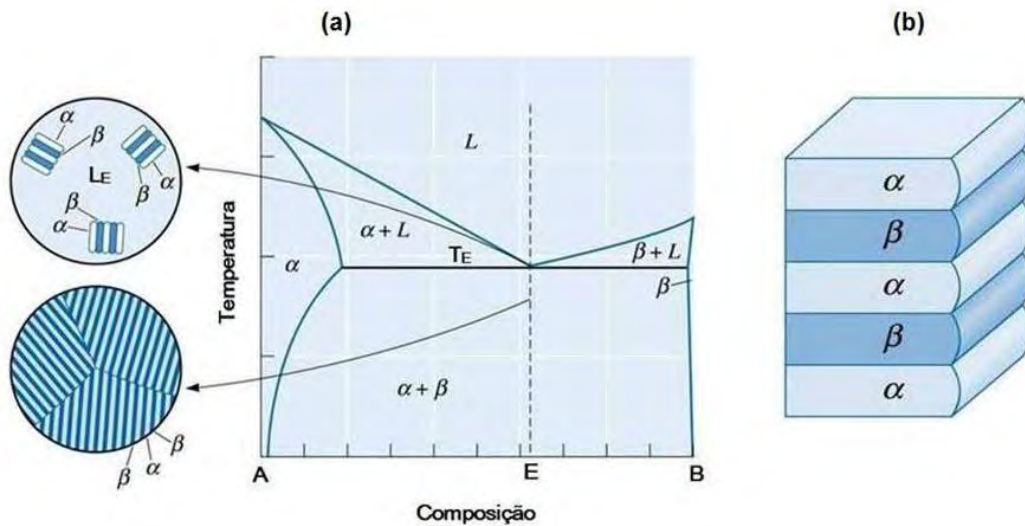


Figura 3.9 - (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética.

Fonte: Adaptado de Callister (1999).

3.2.1 Classificação das ligas eutéticas

A solidificação de uma liga eutética envolve a nucleação e o crescimento de duas fases, α e β , que se interferem mutuamente. A morfologia observada nessas ligas é decorrente da nucleação e do crescimento dessas fases. Portanto, os fatores que influenciam a nucleação e o crescimento (gradiente térmico na fase líquida; velocidade de crescimento das fases sólidas; presença de impurezas na liga) determinam as microestruturas resultantes.

Dessa forma, pelo fato de serem constituídas por mais de uma fase, as ligas eutéticas podem exibir uma variedade de arranjos geométricos distintos em sua microestrutura, arranjos esses que são também influenciados pelas condições em que o material é crescido, dificultando assim o estabelecimento de critérios de classificação abrangentes. Um critério proposto por Hunt e Jackson (1966), que continua sendo bastante empregado atualmente, baseia-se em resultados experimentais obtidos por tais pesquisadores e em um modelo termodinâmico anterior (JACKSON, 1958), desenvolvido para o estudo da morfologia de uma interface sólido/líquido durante a transição (ver

subseção 3.1.5 Crescimento na Interface Sólido/Líquido).

Assim Hunt e Jackson (1966) dividem os sistemas eutéticos em três grupos. O primeiro grupo consiste de eutéticos nos quais ambas as fases apresentam baixa entropia de fusão, crescendo com interfaces difusas ($\alpha_J \leq 2$), que vão originar estruturas regulares. Quando a fração volumétrica das fases é semelhante, é favorecida a formação da microestrutura lamelar, caracterizada por apresentar as fases em forma de placas (lamelas) crescendo lado a lado. Um exemplo dessa morfologia ocorre no sistema Pb-Sn. De outro modo, se as frações volumétricas das fases são distintas, há uma tendência de formação da microestrutura fibrosa, onde a fase de menor fração volumétrica cresce sob a forma de fibras envolvidas pela fase matriz, de maior fração volumétrica. A Figura 3.10 mostra esquematicamente as duas morfologias regulares.

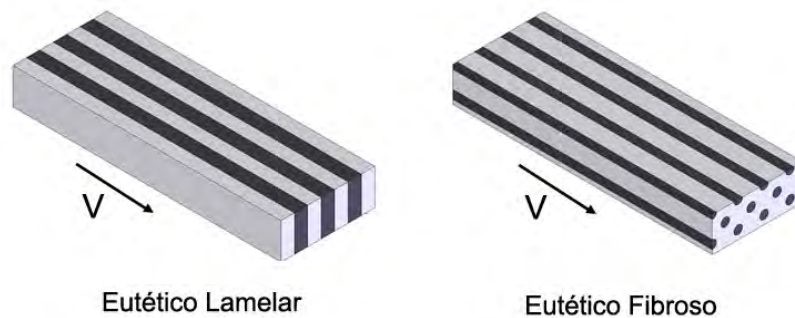


Figura 3.10 - Microestruturas eutética regular fibrosa e lamelar.
Fonte: Adaptado de Kurz e Fisher (1992).

Na Figura 3.11 são exibidas micrografias de ligas eutéticas exemplificando as morfologias regulares lamelar e fibrosa, obtidas por solidificação direcional no laboratório de solidificação controlada do Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP (DUTRA, 2002; BATISTA, 2002). A morfologia lamelar é exibida para o sistema eutético Ni-Si e a fibrosa para o sistema ternário Ni-Al-Mo.

O segundo grupo é composto por eutéticos onde uma fase com elevada entropia de fusão cresce de maneira facetada, ao passo que a outra fase, com baixa entropia de fusão, cresce com interface não facetada, ocorre quando $2 < \alpha_J < 5$. Podem ser geradas estruturas regulares nesse grupo em condições experimentais específicas e bem controladas. O terceiro grupo inclui ligas nas quais ambas as fases crescem com interface facetada, gerando frequentemente estruturas irregulares ($\alpha_J \geq 5$).

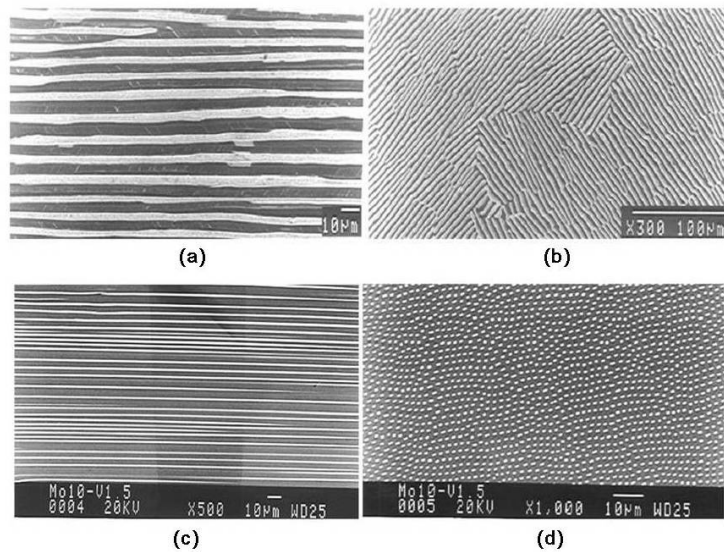


Figura 3.11 - (a) e (b) Microestrutura lamelar em liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente, corte longitudinal e corte transversal respectivamente; (c) e (d) Microestrutura fibrosa em liga eutética NiAl-Mo solidificada direcionalmente: corte longitudinal e corte transversal à direção de crescimento respectivamente.

Fonte: Adaptado de Dutra (2002) e Batista (2002).

Seguindo essa lógica, CAMPOS FILHO e DAVIES (1978) e GARCIA (2007) estabelecem uma relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido de cada fase que compõe o eutético, classificando os sistemas eutéticos em:

- a) Estruturas regulares: a morfologia é do tipo Difusa/Difusa e apresentará basicamente em dois tipos de microestruturas: lamelares ou fibrosas. A estrutura lamelar é constituída de placas paralelas e alternadas das duas fases sólidas que compõem o eutético, enquanto que a microestrutura fibrosa é constituída de barras finas (ou lâminas) de uma das fases envolvida pela fase matriz. Apresentam vastas aplicações na produção de materiais com anisotropia de propriedades (exemplos: Sn-Pb, Al-Zn, Al-Cu, Al-Ag);
- b) Estruturas regulares complexas: a morfologia é do tipo Difusa/Facetada e apresenta duas regiões de aspecto distinto: uma delas com um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso (exemplos: Al-Si, Sn-Bi, Pb-Bi, Al-Ge); e

- c) Estruturas irregulares: a morfologia é do tipo Difusa/Facetada ou Facetada/Facetada e apresenta essencialmente orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético (exemplos: Al-Si, Fe-C, compostos orgânicos).

3.3 Redistribuição de soluto na solidificação de ligas

3.3.1 Coeficiente de redistribuição

A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por meio de um coeficiente de distribuição (ou redistribuição de soluto) (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007). Em soluções em estado de equilíbrio a uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L), ou seja:

$$k = \frac{C_S}{C_L}. \quad (3.15)$$

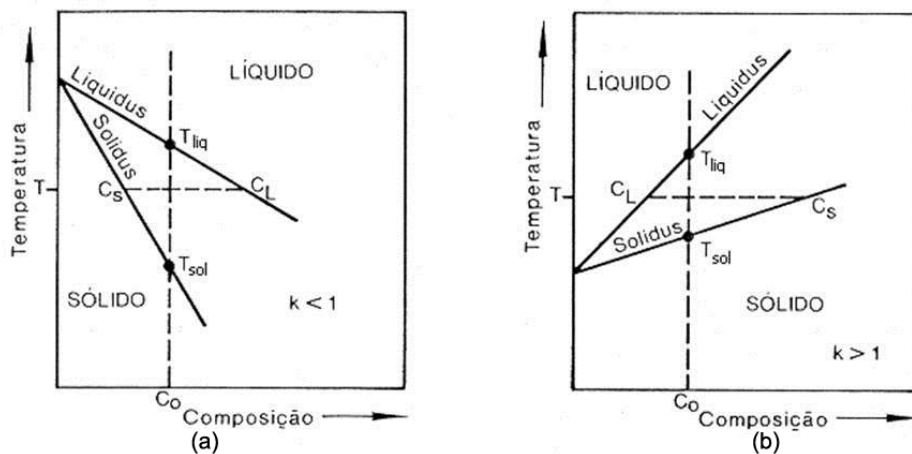


Figura 3.12 - Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $k < 1$; (b) $k > 1$; T_{liq} temperatura *liquidus* e T_{sol} temperatura *solidus*.
Fonte: GARCIA (2007).

Os diagramas de equilíbrio de fases permitem a determinação do coeficiente de distribuição no equilíbrio em função da concentração do soluto e da temperatura. Admitindo que as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, conforme mostra a Figura 3.12, o

coeficiente de distribuição de soluto é constante. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido é menor do que no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto, (k) é menor do que no líquido ($k < 1$), Figura 3.12 (a) e, na situação oposta, $k > 1$, Figura 3.12 (b).

3.3.2 Modelos de redistribuição do soluto

Solidificação em Condições de Equilíbrio

A solidificação ocorre em equilíbrio, quando o avanço da fronteira sólido/líquido é suficientemente lento para permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente misturado ao volume de líquido por difusão e por movimentação do fluido, e que o movimento de soluto no sólido formado seja capaz de manter sua composição uniforme e em equilíbrio com a composição do líquido (GARCIA, 2007).

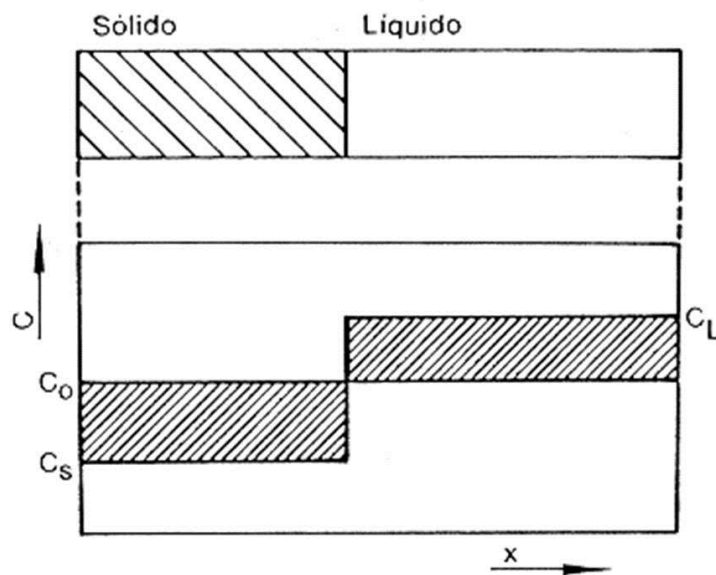


Figura 3.13 - Perfil de concentração de soluto em etapa intermediária da solidificação de uma barra em condições de equilíbrio. Na figura de baixo as áreas hachuradas representam o soluto segregado, nota-se que as áreas são proporcionais.
Fonte: GARCIA (2007).

Considerando uma amostra que se solidifica na forma unidimensional, considerando-se que: a seção transversal da barra é constante, a composição de cada seção transversal é uniforme, a interface sólido/líquido é plana e $k < 1$. Solidificada em condições de equilíbrio, apresentaria inicialmente no estado líquido uma composição uniforme

C_0 ; em uma etapa intermediária do processo um perfil de concentração de soluto conforme o apresentado na Figura 3.13, e completamente solidificada a composição seria novamente uniforme e igual a C_0 , ou seja, a solidificação ocorre exatamente como o previsto pelo diagrama de equilíbrio de fases.

A correlação entre a fração solidificada e a composição do sólido ou do líquido e a temperatura, durante o intervalo de solidificação, pode ser obtida pela da Regra da Alavanca (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007), recorrente do balanceamento das massas de soluto e solvente nas fases sólida e líquida, nas condições definidas e na situação representada na Figura 3.13, e considerando ainda que não haja nenhum tipo de perda de massa, a relação entre a concentração de soluto com a fração sólida formada é dada por:

$$C_S = \frac{kC_0}{[1 - (1 - k)f_S]} \quad (3.16)$$

A equação (3.17) pode ainda ser traduzida em termos das temperaturas do sistema, permitindo uma relação direta entre as temperaturas do intervalo de solidificação e as correspondentes frações sólidas. Dessa forma, pode-se escrever:

$$f_S = \frac{1}{(1 - k)} \frac{(T_{liq} - T)}{(T_f - T)} \quad (3.17)$$

Redistribuição de soluto no líquido apenas por difusão

Também conhecida como teoria de Tiller (TILLER et al., 1953; KIYAN, 1987; SALGADO, 1996), considera que a redistribuição do soluto no líquido se realiza apenas por difusão, ou seja, a convecção é zero.

Considerando uma amostra que se solidifica na forma unidimensional, considera-se que: a seção transversal da barra é constante, a composição de cada seção transversal é uniforme, a interface sólido/líquido é plana e $k < 1$. Nesse modelo, como a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) não é suficientemente baixa para permitir solidificação em equilíbrio, ocorre a formação de uma camada enriquecida de soluto junto à esta interface. Durante a solidificação, o primeiro sólido a se formar tem composição kC_0 , e até que o sólido atinja a composição C_0 , o processo passa por um transiente inicial. Admitindo-se que a amostra seja suficientemente longa, ou que a espessura da camada limite de difusão (D/v) à frente da

interface sólido/líquido seja significativamente menor que o comprimento da barra (L), o processo atinge um estado estacionário que perdura até que o comprimento da região líquida remanescente atinja um valor próximo à espessura desta camada limite, ou seja, quando $D/v \equiv L$, o perfil de composição axial resultante obtido é semelhante ao obtido sob a presença de fluxos convectivos com a ocorrência de uma mistura completa na fase líquida. A partir deste ponto, a extremidade final da barra passa a constituir uma barreira ao fluxo de soluto, e a concentração do líquido junto à interface assume valores maiores do que $\frac{C_0}{k}$, com o correspondente sólido formado atingindo concentrações maiores que C_0 , e criando-se conseqüentemente uma região onde o processo passa por um transiente final (TILLER et al., 1953; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; KIYAN, 1987; SALGADO, 1996; GARCIA, 2007). A Figura 3.14 apresenta uma representação esquemática do perfil do sólido formado nas três regiões distintas. Deve-se observar que a conservação de massas exige a igualdade das áreas sombreadas na Figura 3.14, e que os comprimentos dos transientes inicial e final são diferentes.

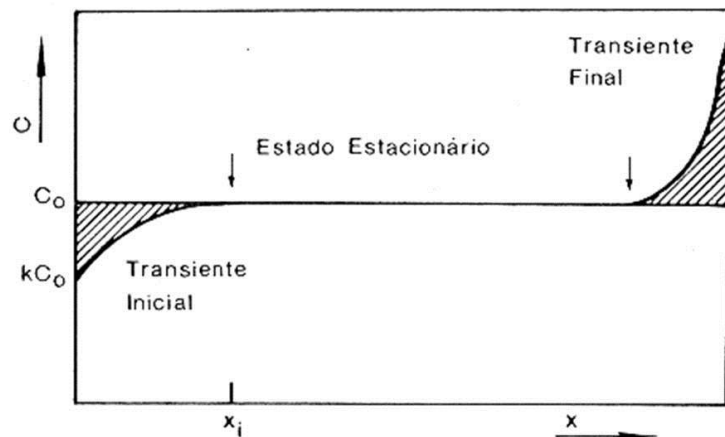


Figura 3.14 - Perfil de concentração de soluto nos transientes inicial e final. x_i é comprimento do transiente inicial.

Fonte: GARCIA (2007).

Baseados nesse modelo An et al. (2000), propõem o estudo da liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ crescida pela técnica de de vapor-líquido-sólido (*Vapor Melt Solid - VMS*), que evita dentro de certos limites os efeitos de convecção, em ambiente de microgravidade (ISS).

Redistribuição de soluto por mistura completa líquido

Também conhecida como teoria de Pfann, nesse modelo, admitindo que $k < 1$, considera-se que o soluto se encontra homogeneamente distribuído no líquido durante todo o processo, e que o movimento de soluto por difusão no sólido formado seja mínimo a ponto de poder ser desprezado. Esta hipótese de concentração homogênea no líquido é bastante razoável para elevados coeficientes de difusão no líquido e para pequenos tamanhos da amostra ou sistemas considerados (L), em relação à espessura da camada limite de difusão (D/v), ou seja, $D/R \ll L$. A segunda hipótese, de fluxo por difusão desprezível no sólido formado, cumpre-se na medida em que a mobilidade do soluto na rede do solvente seja dificultada, ou seja, a velocidade de rejeição de soluto deve ser igual à velocidade de difusão a partir da interface (SCHEIL, 1942; PFANN, 1952; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; SALGADO, 1996; GARCIA, 2007). A Figura 3.15 mostra o perfil de concentração de soluto que se observa nas condições mencionadas, referente a uma etapa intermediária da solidificação de uma amostra de composição nominal C_0 .

Executando-se um balanço de massas, de acordo com a Figura 3.15, para um avanço de volume solidificado df_s , e do início da solidificação até uma determinada fração solidificada, tem-se:

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{(k-1)}. \quad (3.18)$$

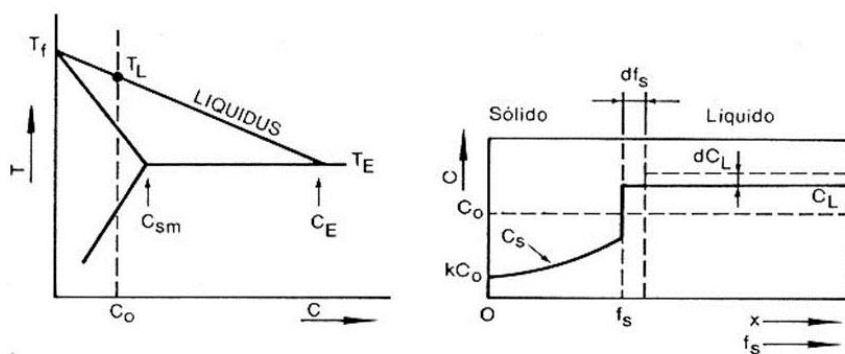


Figura 3.15 - Perfil de concentração de soluto em uma etapa intermediária da solidificação com mistura completa no líquido e sem difusão no sólido. Onde: C_E é a concentração eutética; C_{sm} é a concentração máxima de soluto do sólido em equilíbrio com o líquido de concentração eutética; dC_L é o incremento na concentração de soluto do líquido em função de um avanço df_s .

Fonte: GARCIA (2007).

A equação (3.18), é conhecida como Equação de Scheil (SCHEIL, 1942), e permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado para o caso de mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido. A Figura 3.16 mostra um esquema do perfil de soluto resultante da solidificação de uma amostra eutética nas condições mencionadas. Observa-se que, quando se atinge a composição eutética (C_E), a concentração mantém-se constante.

A equação de Scheil pode ainda ser apresentada em termos das temperaturas do diagrama de fases. Considerando-se retas as linhas *solidus* e *liquidus* da Figura 3.15, a uma temperatura T do intervalo de solidificação deverão coexistir em equilíbrio as concentrações C_S e C_L , dadas respectivamente por estas linhas de transformação. Nessas condições, pela observação dos triângulos que se formam no diagrama de fases e por suas semelhanças, pode-se escrever:

$$f_S = 1 - \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_{liq}} \right)^{\left(\frac{1}{k-1} \right)}. \quad (3.19)$$

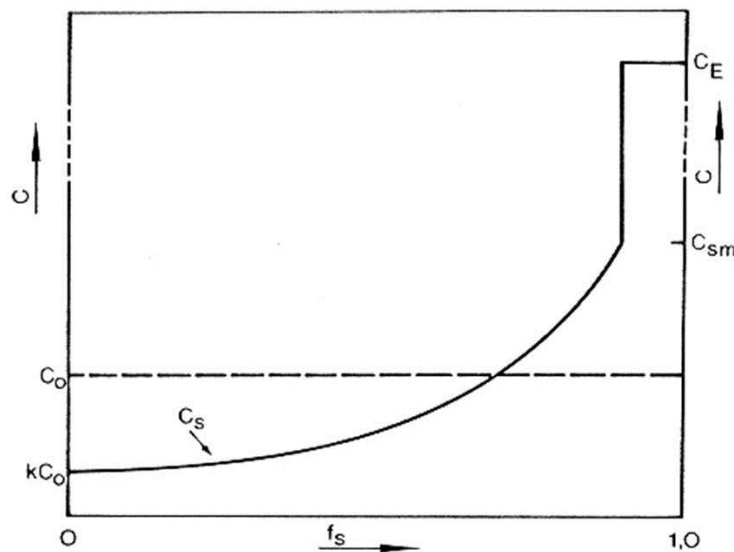


Figura 3.16 - Perfil de concentração de soluto no final da solidificação para mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido.

Fonte: GARCIA (2007).

Redistribuição de soluto por mistura parcial líquido

Também conhecida como teoria de Burton considera-se que ocorre uma mistura parcial no líquido pelo efeito combinado de difusão e convecção. Nesse modelo, considerando que $k < 1$, à medida que a solidificação evolui, conforme já foi analisado, ocorre a rejeição progressiva de soluto, tendo como decorrência um aumento de sua concentração no líquido e um perfil crescente de soluto no sólido formado. Se o processo não ocorre de forma lenta, os átomos do soluto são rejeitados pela progressão do sólido a uma taxa maior que a necessária para que sejam difundidos através do volume do líquido, provocando um acúmulo de soluto à frente da interface sólido/líquido. É esta região enriquecida de soluto que irá determinar sua taxa de incorporação ao sólido (BURTON et al., 1953; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; SALGADO, 1996; GARCIA, 2007).

3.4 Microestruturas de solidificação

Os materiais de um modo geral contêm elementos solutos ou impurezas em sua composição química que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que depende da posição relativa da liga no respectivo diagrama de fases. Em consequência, há um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana, quando se trata de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isotermas *solidus* e *liquidus*, quando se tratar da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, as formas pelas quais os solutos e impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (KURZ; FISHER, 1992; SPINELLI, 2005; GARCIA, 2007; ROSA, 2007).

Ligas

Nos metais é necessário um super-resfriamento mínimo para que a nucleação ocorra. O mesmo ocorre para que o cristal continue a crescer na interface sólido/líquido. Se o metal estiver à temperatura de fusão não ocorre crescimento efetivo do cristal. Quanto maior o grau de super-resfriamento mais rápido é o crescimento. A taxa de crescimento depende da temperatura na interface sólido/líquido, que por sua vez é função da taxa à qual o calor latente liberado durante a cristalização, é removido. Isto resulta em um gradiente de temperatura no metal líquido, que consequentemente

afeta a forma do cristal. Os tipos de gradiente de temperatura possíveis de encontrar estão esquematizados na Figura 3.17.

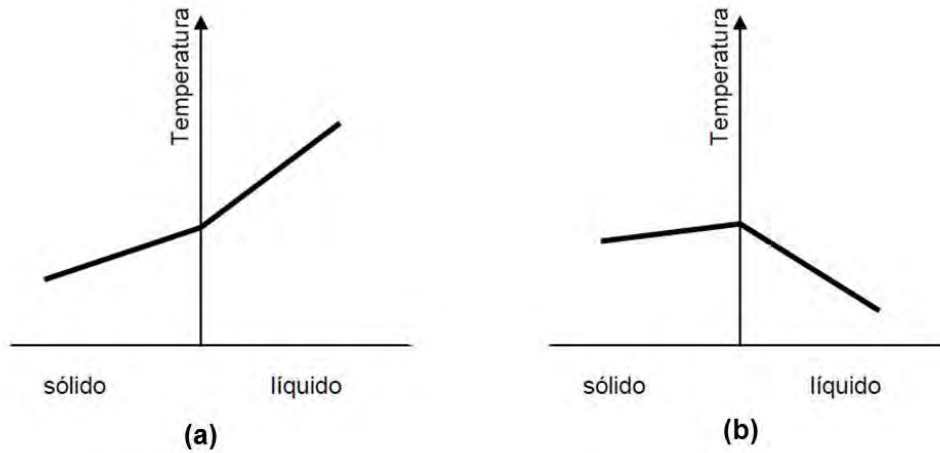


Figura 3.17 - Gradientes de temperatura possíveis de encontrar em um metal fundido (a) normal e (b) invertido.
Fonte: GARCIA (2007).

Na Figura 3.17, para o caso de gradiente térmico normal (a), a temperatura é mais baixa na interface do que no seio do líquido. O crescimento ocorre uniformemente e é planar, ou seja, se uma região na interface cresce mais rapidamente que o resto, avançando para uma região mais quente do líquido, o super-resfriamento reduz o crescimento até que toda a interface avance. Esse tipo de gradiente térmico é o mais comum, pois na maior parte dos casos o principal mecanismo de resfriamento é através do molde que contém o metal fundido, de forma que o crescimento se inicia na parede do molde. Nesses casos, está a uma temperatura muito inferior à temperatura de fusão.

No caso de gradiente térmico invertido (Figura 3.17 (b)), o calor é extraído através do líquido na frente de solidificação. Agora, quando uma região da interface se desenvolve mais e avança, encontra uma zona de líquido com uma temperatura menor que a sua temperatura de fusão e terá o seu crescimento favorecido. A interface em desenvolvimento tenderá a formar uma série de protuberâncias longas. Além disso, qualquer saliência na superfície lateral dessas protuberâncias tenderá a crescer de forma idêntica dando origem a braços secundários e terciários, formando estruturas denominadas de dendríticas (Figura 3.18).

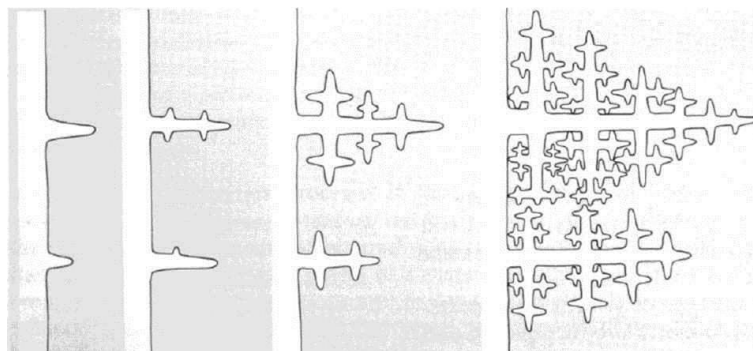


Figura 3.18 - Crescimento dendrítico.
 Fonte: GARCIA (2007).

Nas ligas metálicas o crescimento dendrítico é muito mais comum, e é provocado não por um gradiente térmico invertido, mas por gradientes de concentração que se desenvolvem no metal líquido quando a solidificação ocorre demasiado rápido, impedindo que se estabeleça um equilíbrio entre o sólido e o líquido.

A rejeição do soluto ou do solvente dá origem a esses gradientes de concentração e, conseqüentemente, ao super-resfriamento constitucional (SRC) (CHALMERS, 1964), (seção 3.1.3), que tem como consequência desestabilizar a interface de solidificação, que, de uma morfologia plana pode assumir uma morfologia irregular e bastante complexa, como no caso da formação de dendritas dependendo do valor de super-resfriamento. A condição para que a interface se mantenha plana é que o gradiente de temperatura *liquidus*, dado pelo efeito constitucional, não supere o gradiente térmico imposto (KURZ; FISHER, 1992; SPINELLI, 2005; GARCIA, 2007; ROSA, 2007).

A Figura 3.19 mostra como os fatores concentração de soluto (C_0), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (v_L), SRC e gradiente térmico (G_L), influenciam na formação das morfologias de solidificação denominadas por: planares, celulares e dendríticas.

A propagação da frente de solidificação ocorre com formatos que dependem das condições de crescimento. Se uma liga binária for solidificada com ligeiro grau de super-resfriamento constitucional, a frente sólido/líquido planar pode se desestabilizar favorecendo o início e o desenvolvimento do crescimento da frente na forma celular. Vale ressaltar que a estrutura eutética cresce frente a uma interface sólido/líquido planar. Com o início do processo de instabilização da interface sólido/líquido ocorre a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido

super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

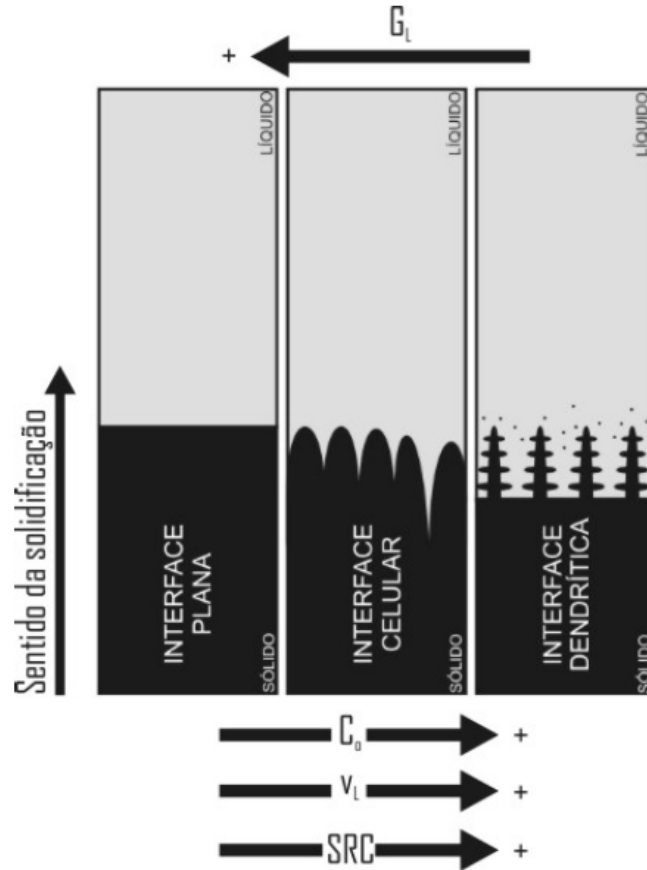


Figura 3.19 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação.
 Fonte: Rosa (2007).

Ao crescer, essa protuberância rejeita o soluto (para o caso de $k < 1$), aumentando a concentração de soluto do líquido em volta da protuberância em relação a qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se para velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica. Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional ocorrem instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam a rede dendrítica.

A caracterização e o controle dessas microestruturas e de suas transições que evoluem durante a solidificação são de grande interesse, tendo em vista sua influência imediata nas propriedades finais dos componentes solidificados. A medição do espaçamento entre as células formadas é um parâmetro microestrutural importante (ROSA, 2007), e fortemente dependente do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* (G_L) e da velocidade de deslocamento dessa isoterma (v_L).

3.4.1 Formação dendrítica em ligas eutéticas

Importante modificação microestrutural pode ser alcançada através da técnica de solidificação direcional em sistemas que contém uma reação eutética. Essa modificação é a formação de uma estrutura dendrítica primária alinhada à estrutura eutética (VERHOEVEN et al., 1986). As estruturas eutéticas podem ser obtidas ao longo de um intervalo de composição e não apenas na composição eutética específica. Esses intervalos são denominados zonas de acoplamento (*coupled zones*), e os fatores que determinam as dimensões e a simetria desses intervalos são o gradiente térmico (G_L) e/ou a velocidade de crescimento (V). Nas regiões fora desse intervalo de composições, o crescimento, geralmente, se dá por dendritas da fase primária seguidas pela interface eutética, ver Figura 3.20 (HUNT, 1968; KURZ; FISHER, 1979).

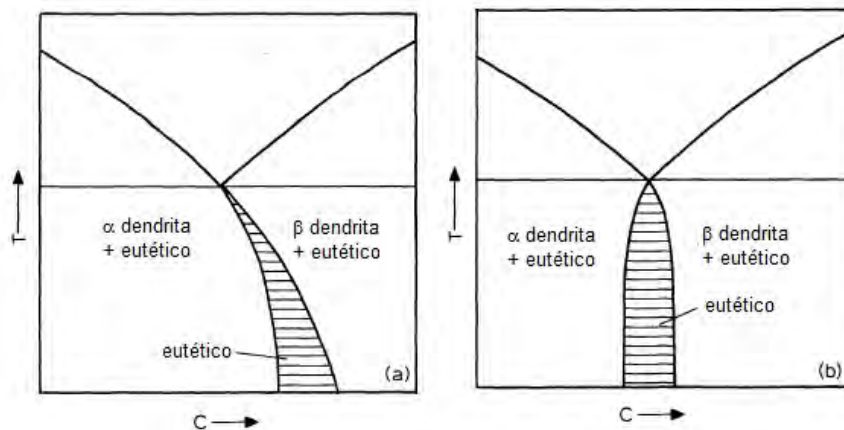


Figura 3.20 - Tipos de zonas de acoplamento: (a) Zona assimétrica (ex: Al-Si) e (b) Zona simétrica (ex: Pb-Sn).

Fonte: Adaptado de Kurz e Fisher (1979).

Tammann e Botschwar (HUNT, 1968; BURDEN; HUNT, 1974; KURZ; FISHER, 1979) foram os primeiros a sugerirem que, em gradientes de temperatura próximos a zero e para uma taxa de crescimento constante, a estrutura dendrítica só pode ser formada em temperaturas superiores à do eutético, ou seja, a estrutura dendrítica só estará presente na microestrutura se ela puder crescer à frente da interface eutética. A Figura 3.21 mostra uma representação gráfica das temperaturas de solidificação dendrítica e eutética contra a velocidade de crescimento. Quando a velocidade de crescimento é inferior a V_1 , dendritas da fase α devem estar presentes na microestrutura, e não em velocidades superiores a V_1 . Dessa forma, os argumentos propostos por Tammann e Botschwar preveem que o fluxo de crescimento eutético é diretamente proporcional a velocidade de crescimento.

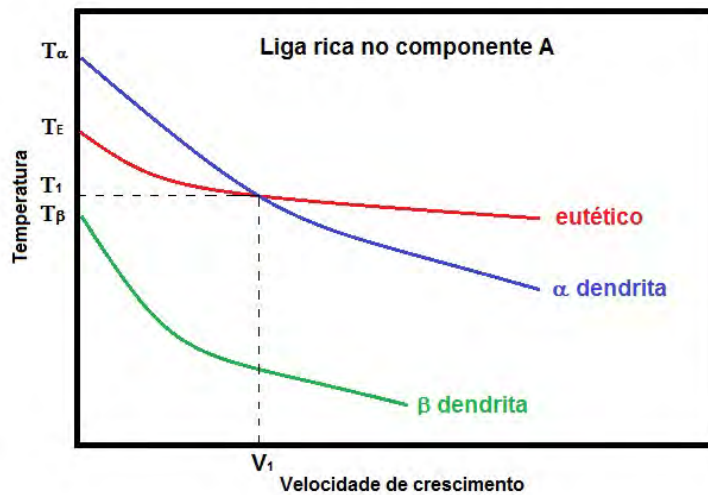


Figura 3.21 - Esquema da variação da velocidade de crescimento da estrutura eutética e das fases dendríticas primárias de uma liga rica do componente A. Dendritas de α surgem quando $V < V_1$.

Fonte: Adaptado de Hunt (1968).

Mollard e Flemings (HUNT, 1968; BURDEN; HUNT, 1974; KURZ; FISHER, 1979) baseados na teoria do super-resfriamento constitucional, mostram que em elevados gradientes de temperatura a zona de acoplamento eutético depende da relação G/V , sugerindo que o crescimento eutético puro é interrompido quando há super-resfriamento em uma das fases resultando no crescimento eutético mais dendrítico (Figura 3.22).

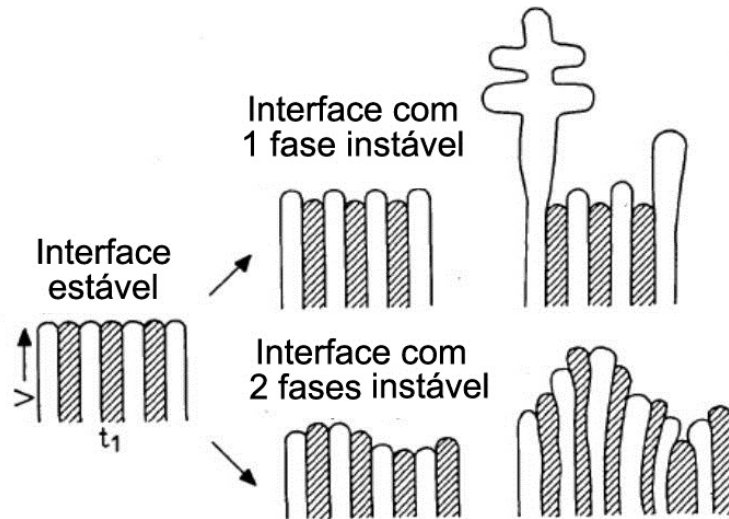


Figura 3.22 - Tipos de instabilidade na interface.
 Fonte: Adaptado de Kurz e Fisher (1979).

Posteriormente, Jackson (HUNT, 1968; BURDEN; HUNT, 1974; KURZ; FISHER, 1979) admitiu que as teorias de Mollard e Flemings e de Tammann e Botschwar eram complementares. Assim, supõe a existência de uma camada limite na interface sólido/líquido com super-resfriamento constitucional variável. Utilizando uma relação empírica determina a velocidade máxima de crescimento dendrítico dentro da camada limite. Logo, quando a velocidade de crescimento dendrítico é superior à velocidade de crescimento eutético há a formação de dendritas. Para tal se faz necessário um elevado super-resfriamento constitucional. A teoria de Jackson mostra-se razoavelmente satisfatória (Figura 3.23), encontrando problemas principalmente com baixos valores da relação G/V isso porque se baseia em uma relação empírica para o crescimento dendrítico. O modelo teórico proposto por Jackson é atualmente o mais aceito pela comunidade científica.

Cline e Mullins e Sekerka (HUNT, 1968; BURDEN; HUNT, 1974) propõem paralelamente uma abordagem diferente ao problema; porém, Hurle e Jackeman numa análise mais rigorosa mostram que essa abordagem não era válida.

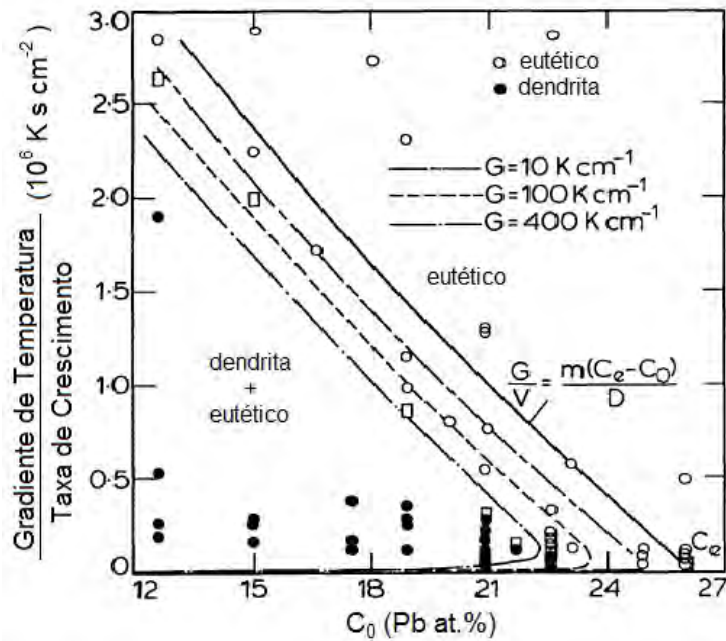


Figura 3.23 - Estrutura da liga PbSn em função de G/V e da composição, segundo Jackson.

Fonte: Hunt (1968).

Burden e Hunt (1974) refinam o modelo teórico de Jackson para a transição dendrítica-eutética, e avaliam, a partir do sistema Al-Cu, o super-resfriamento da ponta das dendritas como uma função da velocidade de crescimento. Verificam que os super-resfriamentos primeiro diminuem para depois aumentarem com o aumento finito da velocidade de crescimento e que o mesmo só aumenta continuamente para um gradiente de temperatura nulo. Uma vez que consideram o gradiente de temperatura em seus argumentos, estabelecem uma relação que compara a temperatura da ponta da dendrita diretamente com a temperatura eutética. Observam a estabilidade da liga eutética para velocidades de crescimento baixas e elevadas (Figura 3.24).

A Figura 3.25, compara os resultados teóricos de Burden e Hunt com os dados experimentais obtidos por Mollard e Fleming e por Cline e Livingston, para o sistema Pb-Sn. Observa-se que o modelo de crescimento competitivo proposto por Burden e Hunt explica os resultados experimentais qualitativa e não quantitativamente.

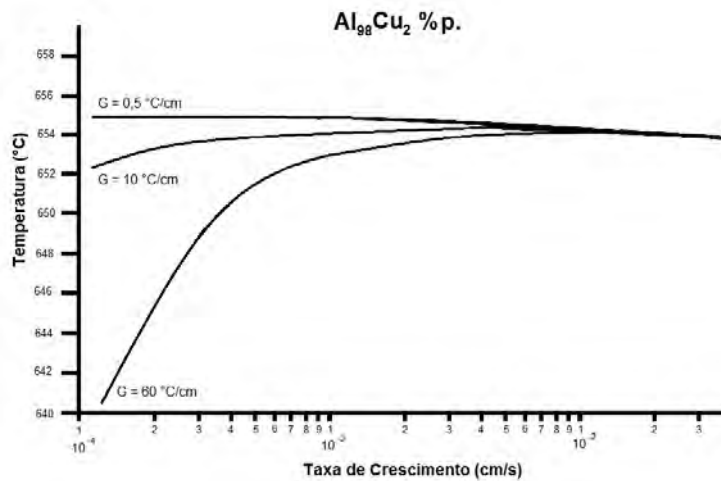


Figura 3.24 - Temperatura experimental da ponta da dendrita versus velocidade de crescimento no sistema Al-Cu, para diferentes gradientes de temperatura. Fonte: Burden e Hunt (1974).

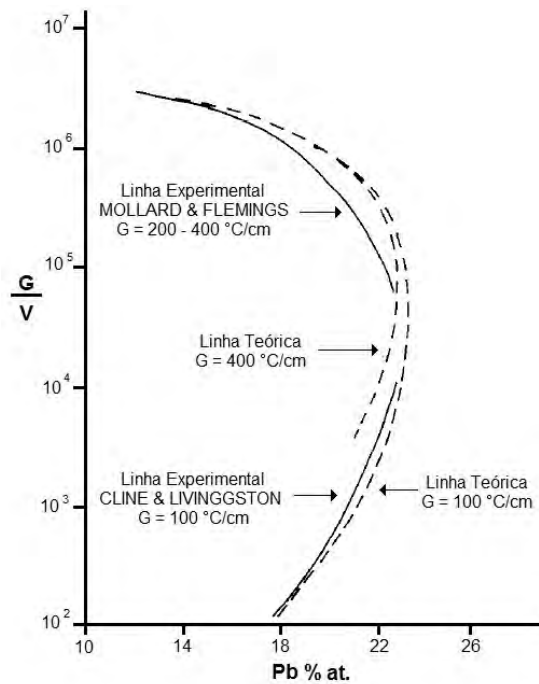


Figura 3.25 - Comparação entre os dados experimentais e a teoria no sistema Pb-Sn. Fonte: Burden e Hunt (1974).

Verhoeven e Gibson (1973), em estudos de solidificação direcional, apoiam-se no modelo de crescimento competitivo de Jackson. Entretanto, um fenômeno curioso é observado na transição dendrítica/dendrítica + eutética, com a redução da velocidade de crescimento para o valor crítico. Os aglomerados dendríticos se reduzem-se gradualmente até que desaparecem completamente. Burden et al. (1973) e McCartney e Hunt (1981) em estudos posteriores, examinam a forma das interfaces dendríticas e celulares em ligas de alumínio solidificadas verticalmente e sugerem que uma convecção induzida no soluto, ocasionada por uma curvatura na interface líquido/dendrítica, provoca a aglomeração de dendritas (VERHOEVEN et al., 1986).

3.4.2 Efeito da convecção na interface sólido/líquido

A cinética geral em interfaces metálicas sólido/líquido é relativamente rápida. Em um primeiro momento, os processos de solidificação são controlados pelo transporte de espécies nas vizinhanças da interface (fase líquida). Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas, obtiveram-se importantes progressos na modelagem de processos de solidificação com regime de transporte puramente difusivos, definindo-se os parâmetros principais de controle (FAVIER et al., 1987).

A gravidade é a força motriz do sistema para ocorrer convecção natural, e que deve ser comparada com as forças de difusão, a fim de se determinar o regime de transporte dominante no sistema (difusivo ou convectivo). Em processos metalúrgicos dos metais e suas ligas, o transporte de soluto é facilmente afetado pela convecção, devido aos baixos valores do coeficiente de difusão e, conseqüentemente, ao número de Schmidt $\gg 1$ e o número de Prandtl < 1 (ver Apêndice B). No entanto, um número muito grande de fenômenos convectivos mais complexos pode ocorrer dependendo da técnica de solidificação utilizada, e as condições de contorno aplicadas (FAVIER et al., 1987).

Os efeitos convectivos orientados relacionados à densidade podem ser divididos entre aqueles impulsionados por gradientes de densidade horizontal e os de densidade vertical. Na solidificação direcional vertical o uso de ampolas (tubos) com pequenos diâmetros mantém o bom fluxo de calor direcional, além de minimizar a convecção horizontal. Os gradientes de densidade vertical ocasionados por convecção podem surgir a partir de um gradiente de temperatura (convecção térmica) ou por um gradiente de composição (convecção do soluto).

Conceitualmente, são definidos dois tipos de fluxos convectivos:

- a) fluxo térmico - um elemento do fluido perto da região quente aumenta seu volume e imediatamente diminui sua massa específica. Da mesma forma, um elemento na região fria tem seu volume diminuído e sua massa específica aumentada; e
- b) fluxo constitucional - fluxos similares aos térmicos são causados por diferenças na composição do fluido. A massa específica de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. As diferentes massas específicas dentro de um líquido resultam em forças de empuxo, que produzem um fluxo convectivo constitucional.

Processos de solidificação unidirecional podem sofrer ação da convecção. Quando realizado na forma vertical ascendente, a convecção no líquido atua de maneira minimizada, ou inexistente, se não houver gradientes de concentração formadores de instabilidades (FAVIER et al., 1987; VERHOEVEN et al., 1986).

O fluxo convectivo ocasionado por um gradiente térmico ou de composição durante a solidificação vertical em uma ampola (tubo) de raio R pode ser caracterizado pelo número de Rayleigh, que é um número adimensional associado com os fluxos conduzidos por convecção que determina a forma de transferência de calor primária do fluido. Para $Ra < Ra(Cr)$ a transferência se dá na forma de condução e, para $Ra > Ra(Cr)$, ocorre transferência na forma de convecção, onde $Ra(Cr)$ é o valor crítico de Ra e depende da geometria da amostra e das condições de contorno. O número de Rayleigh pode ser termal (Ra_T) ou solutal (Ra_S) e é dado por:

$$Ra_T = -\frac{g\alpha_T GR^4}{\nu K}, \quad (3.20)$$

$$Ra_S = -\frac{g\alpha_S GR^4}{\nu D}, \quad (3.21)$$

onde g é a constante de aceleração gravitacional, ν é viscosidade cinemática, α_T é o coeficiente de dilatação térmica volumétrico ($\alpha_T = -\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dt}$), G é o gradiente térmico, e K é a difusividade térmica. O Ra_S é obtido pela equação (3.21), onde D é o coeficiente de difusão de massa, G é o gradiente de soluto, e α_S é o coeficiente de expansão volumétrico do soluto.

Na solidificação de ligas estão presentes os gradientes térmico e de composição. O estado crítico para o início do fluxo convectivo se dá por uma função de Ra_T e Ra_S , e estes casos são denominados como convecção termo-solutal. Os estudos teóricos preveem que o início do fluxo pode ocorrer com gradientes de densidade negativos (VERHOEVEN et al., 1986).

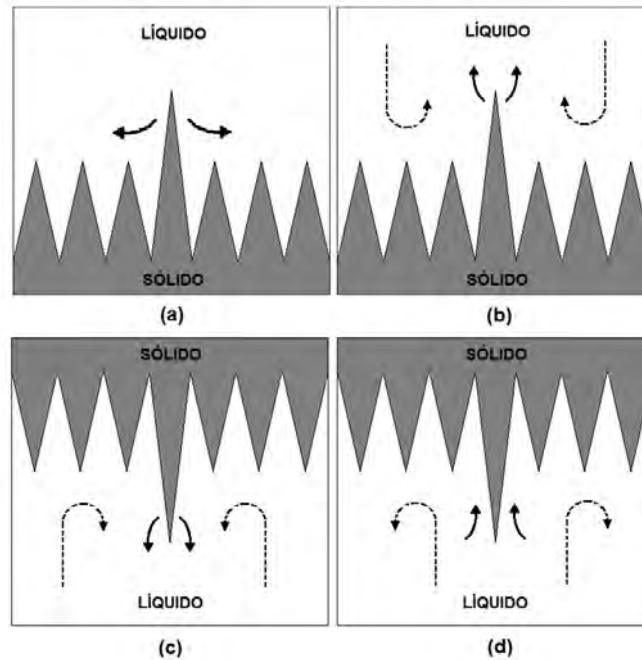


Figura 3.26 - As quatro possibilidades de arranjos experimentais da solidificação direcional vertical: (a) Bridgman convencional com o soluto mais pesado que o solvente; (b) Bridgman convencional com o soluto mais leve que o solvente; (c) Bridgman inverso com o soluto mais pesado que o solvente; (d) Bridgman inverso com o soluto mais leve que o solvente.

Fonte: Adaptado de Verhoeven et al. (1986).

Na solidificação direcional vertical, podem-se variar o sentido da solidificação (para cima ou para baixo) e a massa específica do soluto utilizado na liga (mais pesado ou mais leve que o solvente). Dessa forma, existem quatro casos possíveis de solidificação sob condições de 1g da Terra (Figura 3.26). Em cada caso considera-se que a convecção horizontal é desprezível, devido ao uso de tubos com diâmetros (ϕ) muito menores que seu comprimento (L), $\phi \ll L$.

- a) **1° caso:** Solidificação direcional vertical convencional (de baixo para cima), com o soluto mais pesado que o solvente. Neste caso, Ra_S e Ra_T são negativos o que acarreta numa interface plana instável, favorecendo a formação de dendritas. Na interface ocorre a formação de uma ponta de dendrita movendo-se à frente do líquido quente rejeitando o soluto para o líquido lateralmente (Figura 3.26 a), aumentando a concentração de soluto nas pontas de dendritas vizinhas, conseqüentemente diminuindo a temperatura na interface e favorecendo a formação de uma interface curva;
- b) **2° caso:** Solidificação direcional vertical convencional (de baixo para cima), com o soluto mais leve que o solvente. Neste caso, Ra_S é positivo e Ra_T é negativo o que acarreta numa interface plana estável, inibindo a formação de dendritas, uma vez que a instabilidade do gradiente de soluto ocasiona a convecção que ejeta o soluto nas pontas das dendritas. Conseqüentemente, o soluto é rejeitado na forma de um fluxo ascendente (ver Figura 3.26 b) que mantém a composição da fase líquida constante;
- c) **3° caso:** Solidificação direcional vertical inversa (de cima para baixo), com o soluto mais pesado que o solvente. Neste caso, Ra_S e Ra_T são ambos positivos e acarreta numa interface plana estável, uma vez que ambos os gradientes ocasionam na instabilidade do sistema (Figura 3.26 c). O soluto mais denso causa o fluxo descendente à ponta da dendrita. Como já existe um fluxo convectivo térmico dirigido para dentro, a combinação desses fluxos conduz a um aumento da concentração de soluto na ponta da dendrita em relação à vizinhança, ocasionando numa queda de temperatura que move a ponta para cima. Assim, espera-se inibir a formação de dendritas;
- d) **4° caso:** Solidificação direcional vertical inversa (de cima para baixo), com o soluto mais leve que o solvente. Neste caso, Ra_T é positivo e Ra_S é negativo e acarreta numa interface planar instável. A convecção estará presente no líquido dependendo da magnitude do Ra_T . Admitindo-se que o soluto é ejetado na ponta da dendrita principal ocasiona um fluxo na direção das dendritas vizinhas aumentando a composição relativa do líquido próximo a essas dendritas, diminuindo a temperatura e provocando o crescimento das dendritas (Figura 3.26 d).

Em conclusão, espera-se a formação de dendritas nos casos 1 e 4 (representados pelas Figuras 3.26 a e d), onde a interface é instável, e ocorre a inibição na formação de dendritas nos casos 2 e 3 (representados pelas Figuras 3.26 b e c), onde a interface é estável (VERHOEVEN et al., 1986). A Tabela 3.1 apresenta um resumo das conclusões.

Tabela 3.1 - Resumo da formação de dendritas na solidificação direcional vertical (VERHOEVEN et al., 1986).

| Solidificação | $\rho_{\text{sóluto}} > \rho_{\text{solvente}}$ | | $\rho_{\text{sóluto}} < \rho_{\text{solvente}}$ | |
|------------------|---|---------|---|----------|
| | Convencional | Inverso | Convencional | Inverso |
| Interface | Instável | Estável | Estável | Instável |
| Dendrita | Sim | Não | Não | Sim |

3.5 Sistema Pb-Sn

O sistema Pb-Sn (chumbo-estanho) (Figura 3.27), é um sistema eutético binário típico que tem sua estrutura de solidificação e propriedades investigados por diversos métodos ao longo dos anos devido sua importância industrial (liga de solda). Em condições de equilíbrio, na composição eutética ($Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p.), a liga solidifica-se formando um estrutura do tipo lamelar eutética.

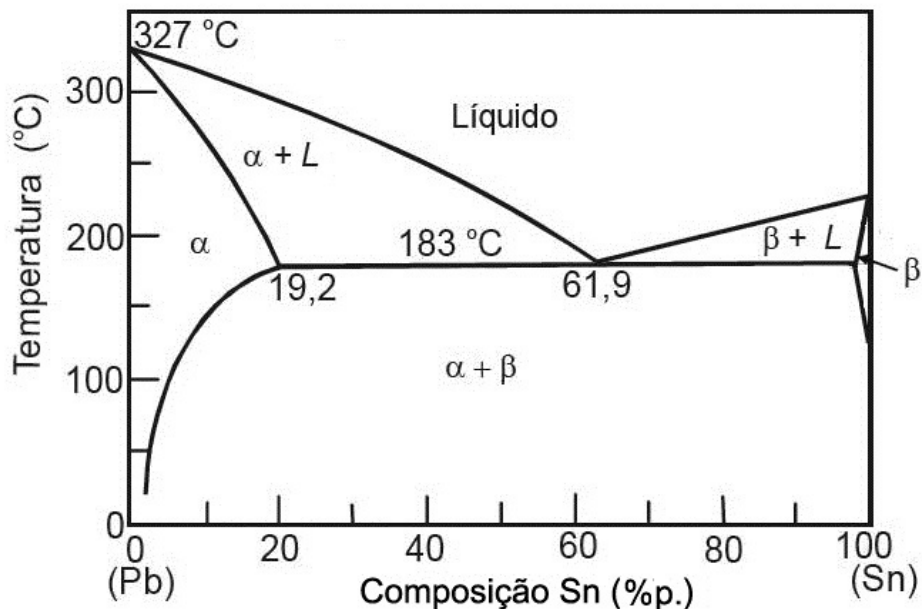


Figura 3.27 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Pb-Sn. Fonte: Adaptado de Callister (1999).

As ligas de solda contendo estanho e chumbo, para interconexões metálicas, foram utilizadas pela primeira vez há aproximadamente 2000 anos. Atualmente, o uso de soldas tem se tornado indispensável para interconexões de praticamente todos dispositivos e circuitos eletrônicos. Soldas contendo chumbo, em especial na composição eutética ($Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p.) ou próximo à composição eutética ($Pb_{40}Sn_{60}$ % p.), têm sido muito utilizadas na união dos circuitos eletrônicos modernos (WU et al., 2004).

Nas ligas de solda de Pb-Sn, o estanho representa o elemento que dá fluidez à liga (facilidade de preencher o vazio das juntas a serem soldadas) e molhabilidade (capacidade de entrar em contato com os metais-base e formar com eles ligas metálicas). O chumbo serve como elemento de diluição para redução de custo, face ao seu menor valor comercial, mas também pode contribuir tecnicamente em alguns aspectos, como o de reduzir a temperatura de fusão e melhorar as propriedades mecânicas das juntas soldadas (CALLISTER, 1999). O baixo custo e a alta disponibilidade desses elementos faz com que as ligas de solda contendo Pb - Sn sejam atraentes para o mercado, inibindo muitas vezes os esforços em pesquisas e desenvolvimento de ligas de solda sem elementos tóxicos, que estão associados a vários problemas de saúde do homem. Mesmo comprovado o mal que o chumbo ocasiona à saúde, sendo considerado como uma das seis substâncias mais tóxicas da atualidade, a indústria eletrônica mundial não deixa de fazer amplo uso desse metal (o chumbo utilizado na solda eletrônica representa aproximadamente 0,5 % do uso total de chumbo) (WU et al., 2004).

Na Tabela 3.2, apresenta-se algumas propriedades de ligas do sistema Pb-Sn.

Tabela 3.2 - Propriedades de ligas do sistema Pb-Sn (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; DIAS, 2009).

| Propriedade | Estado de Agregação | $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p. | $Pb_{40}Sn_{60}$ % p. | $Pb_{70}Sn_{30}$ % p. |
|------------------------|----------------------------|---|---|---|
| Ponto de fusão S/L | $^{\circ}C$ | 183 | 183/190 | 183/257 |
| Condutividade térmica | W/mK | 54,7 | 49,8 | 40,5 |
| Calor específico | J/kgK | 31,7 | | |
| | | 186,2 | | |
| Massa específica | g/cm^3 | 212,9 | | |
| | | 8,42 | 8,52 | 9,66 |
| Difusividade térmica | $m^2/s \cdot 10^{-5}$ | 3,35 | | |
| | | 1,79 | | |
| Calor latente de fusão | J/kg | 47560 | | |
| Condutividade elétrica | $\mu\Omega cm$ | 14,956 | 14,956 | 18,495 |

4 SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

A técnica de solidificação direcional, muitas vezes chamada de técnica de Bridgman-Stockbarger, em homenagem aos físicos Percy Williams Bridgman e Donald C. Stockbarger que desenvolveram dois métodos semelhantes, é utilizado principalmente para crescimento de cristais volumétricos. A diferença entre as técnicas é que, enquanto que na de Bridgman o forno é fixo e o cristal se move, na de Stockbarger o cristal é fixo e o forno se move. A técnica de solidificação direcional para crescimento de cristais consiste em encerrar o material a ser crescido em um cadinho de forma adequada e, em seguida, aquecê-lo em um forno acima de seu ponto de fusão, aí permanecendo por tempo suficiente para garantir a completa homogeneização térmica da fase líquida. Só então o cadinho é resfriado fazendo a interface sólido-líquido passar por um gradiente de temperatura do forno, obtendo-se na extremidade mais fria um cristal volumétrico. A montagem da técnica pode ser horizontal ou vertical e a interface sólido-líquido pode ser exposta ao gradiente térmico através do movimento do cadinho ou do movimento do próprio forno (Figuras 4.1 e 4.2) (LOVETT, 1977; CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; BRICE, 1986; GARCIA, 2007).



Figura 4.1 - Forno utilizado para técnica de solidificação direcional vertical.
Fonte: Caram (2012).

Os arranjos verticais e horizontais têm as suas próprias vantagens e desvantagens. No Bridgman vertical são extraídas fatias na forma circular dos cristais, enquanto que, no Bridgman horizontal, são extraídas fatias na forma de D. Em escala industrial de crescimento epitaxial e fabricação de dispositivos, as fatias circulares são mais adequadas para uso como substratos. As principais vantagens dos cristais crescidos pela técnica de Bridgman horizontal são a elevada qualidade cristalina e as baixas densidades de defeitos. Isto ocorre porque o cristal experimenta menor tensão devido à maior superfície livre no topo do fundido e não há contato do sólido com o topo do cadinho e, portanto, ele é livre para se expandir. Outra vantagem é a melhor mistura no estado líquido, devido à convecção térmica no material líquido ao longo da direção de crescimento (DHANARAJ et al., 2010).

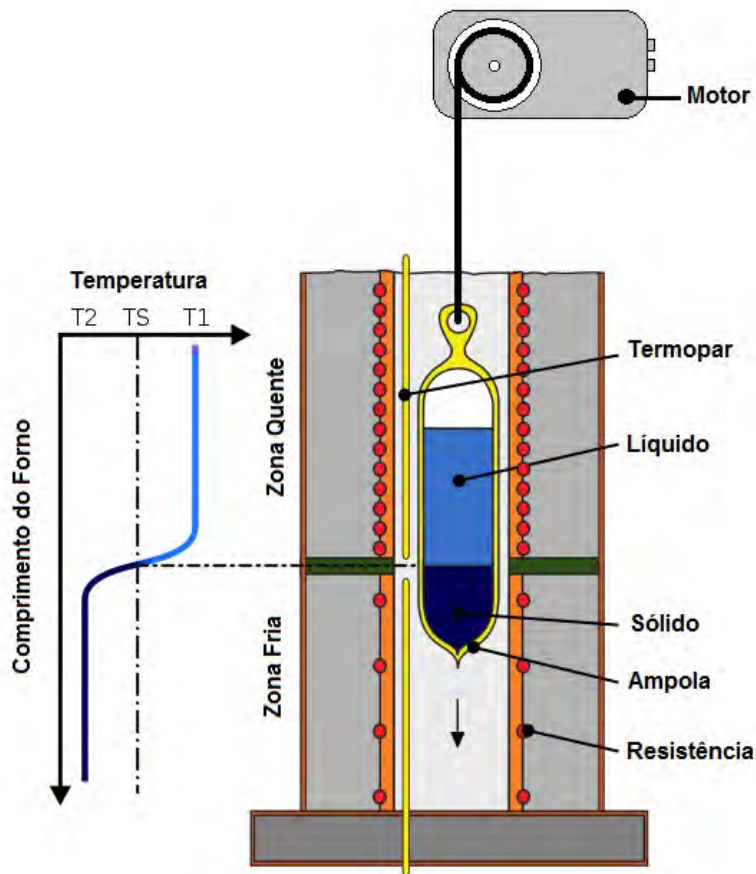


Figura 4.2 - Esquema da técnica de solidificação direcional vertical.
Fonte: Adaptado de Klaus e Bohm (2010).

4.1 Solidificação vertical convencional e inversa

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os esquemas dos dispositivos de solidificação direcional vertical convencional e inversa, respectivamente, nos quais a liga é fundida. Quando a temperatura da liga líquida se estabiliza, inicia-se a solidificação pelo acionamento de um motor que desloca a ampola com a liga líquida, através do gradiente de temperatura do forno. O deslocamento é para baixo (no sentido do vetor da aceleração da gravidade (g)) para solidificação convencional, e para cima (no sentido contrário do vetor da aceleração da gravidade (g)), para solidificação inversa.

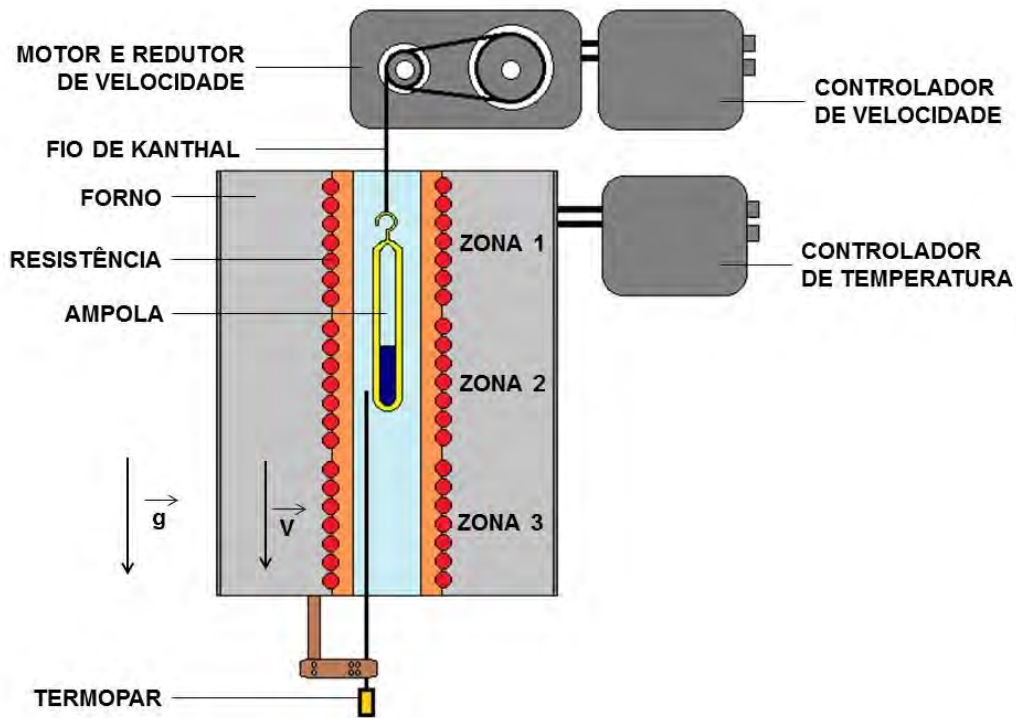


Figura 4.3 - Esquema da técnica de solidificação direcional vertical convencional montado no LAS.

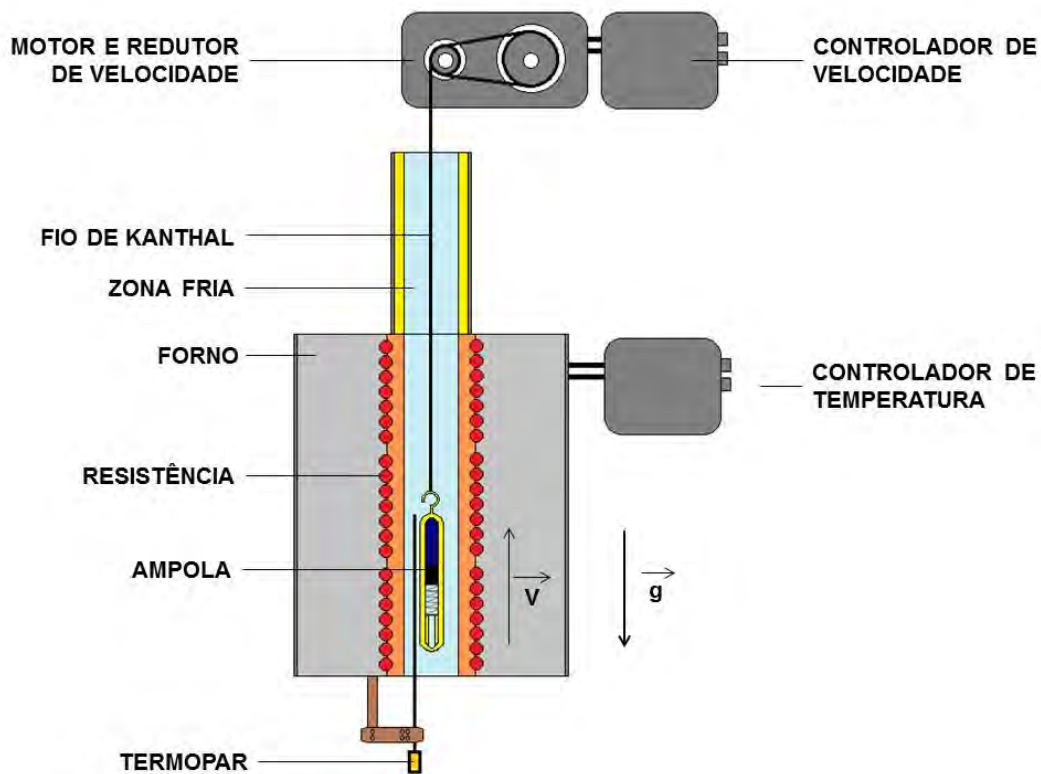


Figura 4.4 - Esquema da técnica de solidificação direcional vertical inverso.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os dispositivos de solidificação direcional vertical convencional e inversa do LAS/INPE.

O dispositivo de solidificação direcional vertical convencional e inversa são compostos por forno, controlador de temperatura, controlador de velocidade, motor acoplado a caixa de redução de velocidade, e uma zona fria (somente para solidificação inversa).

O forno tubular, com aquecimento resistivo a partir de um resistor com fio de Kanthal, é isolado eletricamente através de um conjunto de miçangas cerâmicas e todo o conjunto isolado termicamente por meio de manta de vidro. A temperatura máxima é de aproximadamente 1200 °C. O forno possui três zonas de aquecimento distintas entre si, que podem ser controladas individualmente. O controle de temperatura é composto por uma unidade de potência (transformadores variáveis, um para cada zona) e de controladores de temperatura. Tais equipamentos trabalham em malha fechada usando como sensores termopares de Chromel-Alumel do tipo K.



Figura 4.5 - Aparato da técnica de solidificação direcional vertical convencional do LAS/INPE.



Figura 4.6 - Aparato da técnica de solidificação direcional vertical inversa do LAS/INPE.

O sistema que permite a movimentação da ampola de quartzo a velocidades extremamente baixas ($< 1 \text{ mm/h}$) é constituído por um motor de corrente contínua, trabalhando em conjunto com uma caixa redutora de velocidade. No eixo de saída da caixa redutora é instalada uma polia, cuja função é movimentar um fio de Kanthal, no qual é presa a ampola. O motor é ligado ao controlador de velocidades que é responsável pela variação da velocidade de solidificação, isto é, pela movimentação da ampola.

A zona fria é composta por um tubo de quartzo revestido por uma manta de lã de vidro, instalado na extremidade superior do forno para se obter um melhor gradiente de temperatura.

Na solidificação convencional, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade e existe a presença de movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à extremidade superior do forno, o que significa que ocorre pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Obviamente que, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração.

Na solidificação inversa, a solidificação ocorre no sentido contrário da força da gravidade. Durante o processo de solidificação, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção à parte inferior do forno, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração.

Esses tipos de aparatos experimentais são importantes exatamente para análises comparativas entre os tipos de solidificação vertical, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas na estrutura de solidificação, e mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Preparação da liga Pb-Sn eutética

A liga $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p., $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % at., eutética foi preparada a partir de chumbo (99,999 % at. - Alfa Aesar) e estanho (99,9999 % at. - Alfa Aesar). Todos os elementos passaram por ataques químicos, para eliminar impurezas superficiais, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Ataque químico dos elementos constituintes da liga.

| Elemento | Ataque Químico | Tempo de ataque | Enxágue |
|----------|---------------------------------------|-----------------|---------|
| Chumbo | $C_2H_4O_2 + H_2O_2 + DIH_2O$ (1:1:2) | 2 s | Metanol |
| Estanho | $HF + HNO_3 + DIH_2O$ (1:1:1) | 1 s | Metanol |

O ataque químico utilizado para o chumbo é uma solução de ácido acético glacial, peróxido de hidrogênio e água deionizada na proporção de 1:1:2. O material foi mergulhado na solução por aproximadamente 2 s e depois enxaguado com metanol e seco com gás nitrogênio. Para o estanho foi utilizada uma solução de água deionizada, ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção de 1:1:1. Por ser uma solução forte o material ficou mergulhado por cerca de 1 s e depois enxaguado com metanol e seco com gás nitrogênio.

Com o ataque químico realizado, preparou-se inicialmente uma carga da liga de aproximadamente 20 gramas. Para tal, utilizando-se da composição em peso da liga, $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$, calcularam-se as quantidades necessárias dos elementos, pela fórmula $m_{Sn} = 0,615509.m_{Pb}$ (obtida pela equação (A.3) do Apêndice A) para preparação da carga. A carga foi colocada em uma ampola de quartzo de diâmetro de 10x7,9 mm e comprimento de 300 mm em que foi realizada previamente uma limpeza química com o intuito de remover todos os óxidos, gorduras e quaisquer outros elementos que contaminassem a liga.

A ampola de quartzo utilizada foi fechada sob uma pressão de 667.10^{-6} Pa (5.10^{-6} Torr). Após realização de uma mistura mecânica dos elementos a ampola foi colocada em um forno vertical com temperatura de 400 °C por um período de 24 horas. Imediatamente após a retirada do forno, a carga foi resfriada em água, a fim de manter uma composição homogênea ao longo da amostra. Posteriormente, a carga foi retirada da ampola e selada numa nova ampola própria para cada uma das técnicas.

A Figura 4.7 (a) mostra o esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação vertical convencional. A Figura 4.7 (b) apresenta o esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação vertical inversa. Nota-se que foi preciso desenvolver um dispositivo com mola para manter a carga fixa na extremidade superior da ampola durante a solidificação. A Figura 4.8 mostra a ampola utilizada (foto superior) e detalhes do dispositivo feito com mola para manter a carga na posição contrária à aceleração da gravidade (foto inferior).

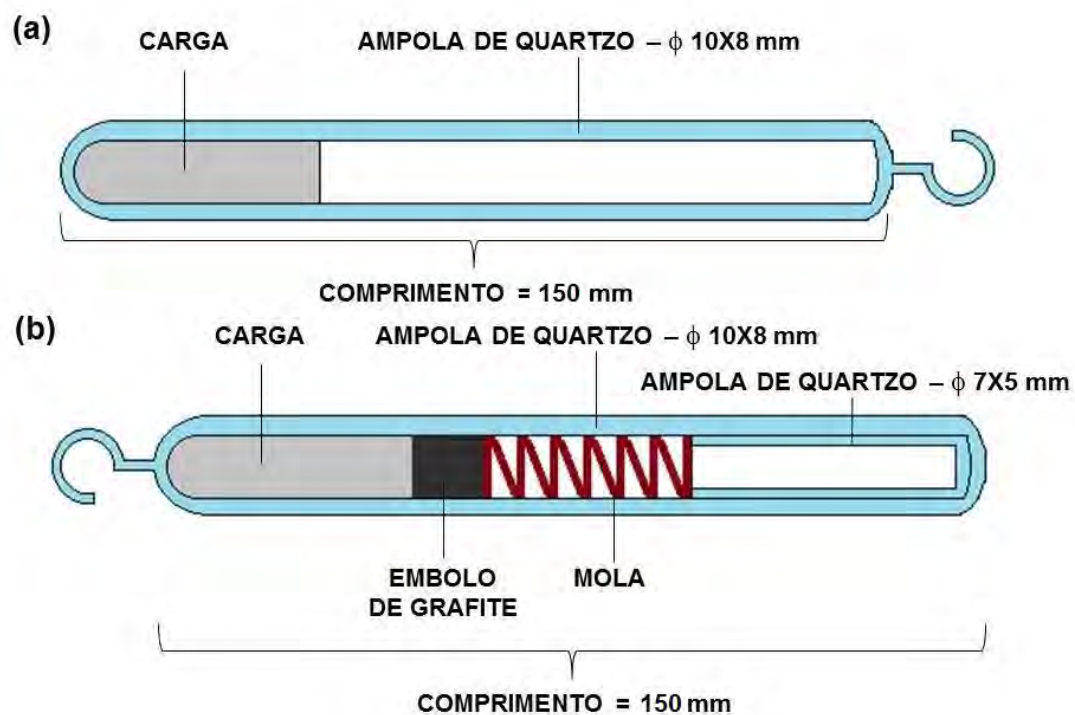


Figura 4.7 - (a) Esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical convencional; e (b) esquema da ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical inversa.



Figura 4.8 - Ampola utilizada na técnica de solidificação direcional vertical inversa.

4.2.2 Obtenção das amostras

As amostras solidificadas pelas técnicas de solidificação vertical convencional e inversa foram processadas no Laboratório de Solidificação do LAS / CTE - INPE. Foram solidificadas quatro amostras da liga eutética $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p., $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % at., com ponto de fusão de 183 °C, duas para cada técnica.

Cada uma das amostras (com massa de aproximadamente 20 g) foi selada com uma pressão de 667.10^{-6} Pa (5.10^{-6} Torr), em ampola de quartzo, apropriada para cada técnica, de aproximadamente 180 mm de comprimento e com os diâmetros externo e interno de 10 mm e 8 mm, respectivamente (Figura 4.7). Uma quinta amostra da liga foi solidificada fundida e resfriada rapidamente em água para ser utilizada como padrão nas análises futuras.

A Figura 4.9 mostra o gradiente de temperatura do forno para cada uma das técnicas, e a posição das ampolas dentro do mesmo.

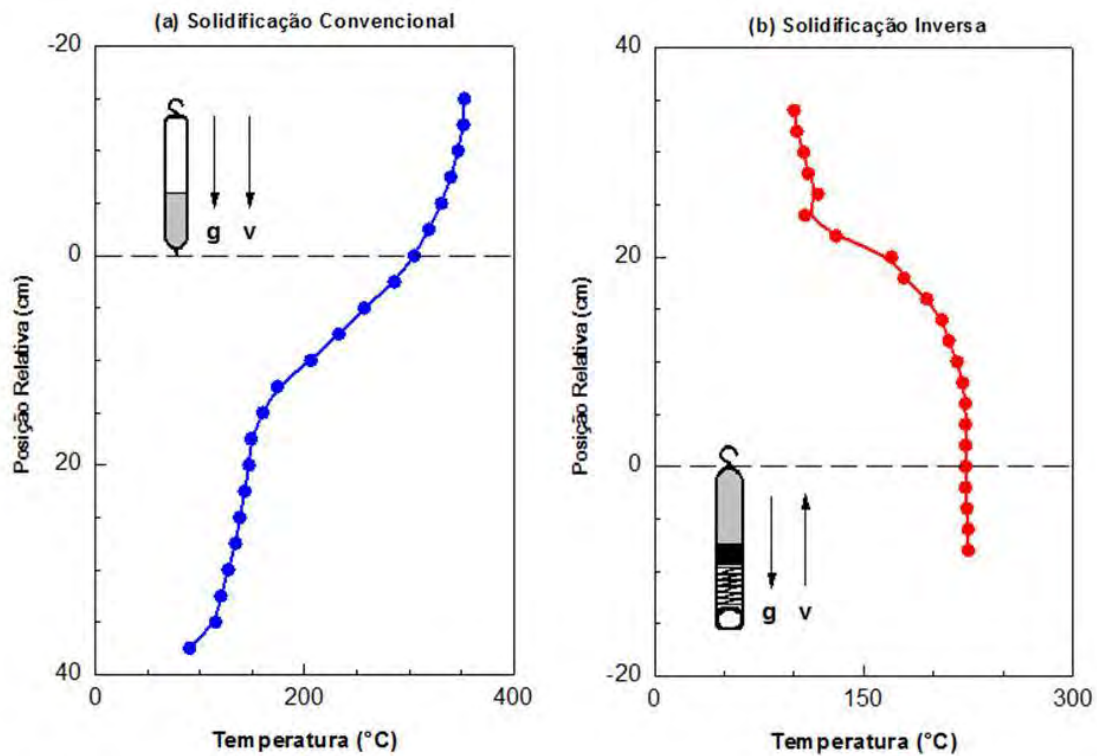


Figura 4.9 - Gradiente de temperatura do forno de solidificação vertical: (a) convencional e (b) inversa.

O forno era ligado com $T_{SET} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ e estabilizado. Uma vez estabilizados o forno e a amostra, o motor era acionado e iniciava-se o deslocamento da amostra (para baixo na solidificação convencional e para cima na inversa). O amostra era então deslocada axialmente cerca de 240 mm com uma velocidade de aproximadamente $0,75 \text{ mm/h}$, permitindo o resfriamento e a subsequente solidificação. O processo de solidificação teve um gradiente de temperatura (G) de cerca de $1,40 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ na solidificação convencional e de cerca de $0,55 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ na solidificação inversa. A solidificação de cada amostra, independente da técnica, durou 13 dias. Após a solidificação, as amostras foram cortadas e depois embutidas para a realização de análises.

A Tabela 4.2 apresenta um quadro resumo das amostras de PbSn eutético solidificadas verticalmente.

Tabela 4.2 - Amostras de PbSn eutético solidificadas verticalmente.

| Denominação das Amostras | Corte | Δt_{sol} | G | v |
|----------------------------|--------------|------------------|------------|-----------|
| Solidificação Padrão | radial | 2 min | - | - |
| Solidificação Convencional | radial | 13 dias | 1,40 °C/mm | 0,75 mm/h |
| Solidificação Convencional | longitudinal | 13 dias | 1,40 °C/mm | 0,75 mm/h |
| Solidificação Inversa | radial | 13 dias | 0,55 °C/mm | 0,75 mm/h |
| Solidificação Inversa | longitudinal | 13 dias | 0,55 °C/mm | 0,75 mm/h |

4.2.3 Preparação das amostras para análises microestruturais

Utilizando a máquina de corte com disco Buehler ISOMET Low-Speed Saw modelo 11-1180-16, as amostras de PbSn eutético solidificadas pelas técnicas de solidificação direcional vertical foram cortadas nos sentidos longitudinal e radial e, posteriormente, embutidas em resina para análises. As amostras cortadas no sentido radial foram analisadas, primeiramente, pelo método da densimetria (ver Apêndice A) e só depois foram embutidas.

A liga Pb-Sn eutético, por possuir baixo ponto de fusão (183°C) não tolera a aplicação de calor durante o seu embutimento. Optou-se por utilizar uma resina polimerizável a frio (resina epóxi) para embutir as amostras.

Para o embutimento, utilizou-se um molde de teflon, pois não adere à resina, onde foi colocada a amostra. Posteriormente, foi vazada sobre ela a resina adicionada um catalisador. O tempo de cura da resina foi de aproximadamente 24 h; após esse período, a amostra foi removida do molde.

A próxima etapa da preparação consistiu no lixamento manual das amostras, efetuado pelo uso sucessivo de lixas d'água com granulação de 1000 e 1200 sobre a bancada. Após cada etapa a amostra foi cuidadosamente lavada em água corrente.

Após esta etapa, realizou-se o polimento manual para obtenção de uma superfície plana, reflexiva e livre de riscos. Na primeira etapa, o polimento foi realizado sobre uma placa de vidro utilizando alumina com granulação de 9 μm . Ao seu término, a amostra foi lavada em água corrente. As próximas etapas consistiram no polimento sucessivo em feltro, utilizando alumina, com granulação de 9 μm , 5 μm e 2 μm , e ao término de cada polimento a amostra foi lavada em água corrente.

Ao término da etapa de polimento, a amostra foi colocada em um béquer com água deionizada e este em um ultrassom, por cerca de 10 minutos para eliminar

impurezas (alumina) que possam ter ficado retidas na sua superfície. Com o auxílio de um microscópio óptico verificou-se a limpeza da superfície da amostra, antes de realizar as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5 FORNO DE SOLIDIFICAÇÃO PARA MICROGRAVIDADE

Foi projetado, construído e qualificado (BANDEIRA et al., 2002; BANDEIRA et al., 2007 B; AN et al., 2009) um forno compacto para solidificação em microgravidade (Figura 5.1) como uma facilidade permanente para foguetes de sondagem do Programa de Microgravidade da Agência Espacial Brasileira (AEB). A proposta foi feita por um grupo do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). A ideia principal foi ter uma instalação de forno multiusuário para os grupos brasileiros que trabalham na área. Nos primeiros voos (Operação Cumã e Operação Cumã II) o forno foi compartilhado com um experimento da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) que se propunha a estudar a migração térmica de nanopartículas metálicas em material vítreo híbrido. (BANDEIRA et al., 2002; BANDEIRA et al., 2007 B; AN et al., 2009; AN et al., 2011; TOLEDO et al., 2011 A; AN et al., 2012).



Figura 5.1 - Torre de Controle Eletrônico, Forno e Controlador de Temperatura.
Fonte: An et al. (2012).

O forno foi concebido para funcionar de forma semelhante como aqueles utilizados na técnica de solidificação direcional (técnica de Bridgman-Stockbarger), com o objetivo de fundir e solidificar metais e ligas semicondutoras com ponto de fusão de até 1000 °C. O forno é capaz de proporcionar um resfriamento rápido, compatível com os tempos curtos de microgravidade de voos suborbitais, com o objetivo de solidificar amostras de até 10 mm de diâmetro e até 120 mm de comprimento.

O forno, de formato tubular, é aquecido e controlado a partir do solo através de um cabo denominado cordão umbilical, ligado ao foguete, até que se atinja a temperatura necessária. No momento do lançamento o cordão umbilical é desconectado e o forno é desligado, tendo sua temperatura mantida por inércia térmica até o início do período de microgravidade. Quando é atingido o ambiente de microgravidade, um sinal é enviado ao controlador do forno e um motor DC de 10 W é acionado, ocasionando, através de um fuso, o deslocamento axial do forno, obtendo assim um rápido resfriamento da amostra (Figura 5.2). A temperatura do experimento é medida por dois termopares e os seus sinais são armazenados em um registrador interno e também enviados à Terra por telemetria.



Figura 5.2 - Forno e módulo de controle: (a) posição de lançamento e (b) posição em microgravidade.

Fonte: [Bandeira et al. \(2002\)](#).

5.1 Desenvolvimento do forno de microgravidade

5.1.1 Projeto mecânico

O sistema do forno de microgravidade é composto por um forno tubular de aço inoxidável com 200 mm de comprimento e diâmetro externo de 110 mm com uma cavidade interna, onde ocorre o processamento do material, constituída por um tubo de cerâmica com 20 mm de diâmetro interno e massa total de 9,6 kg, como ilustrado na Figura 5.3 ([BANDEIRA et al., 2002](#); [BANDEIRA et al., 2007 B](#); [AN et al., 2009](#); [AN et al., 2011](#); [TOLEDO et al., 2011 A](#); [AN et al., 2012](#)).

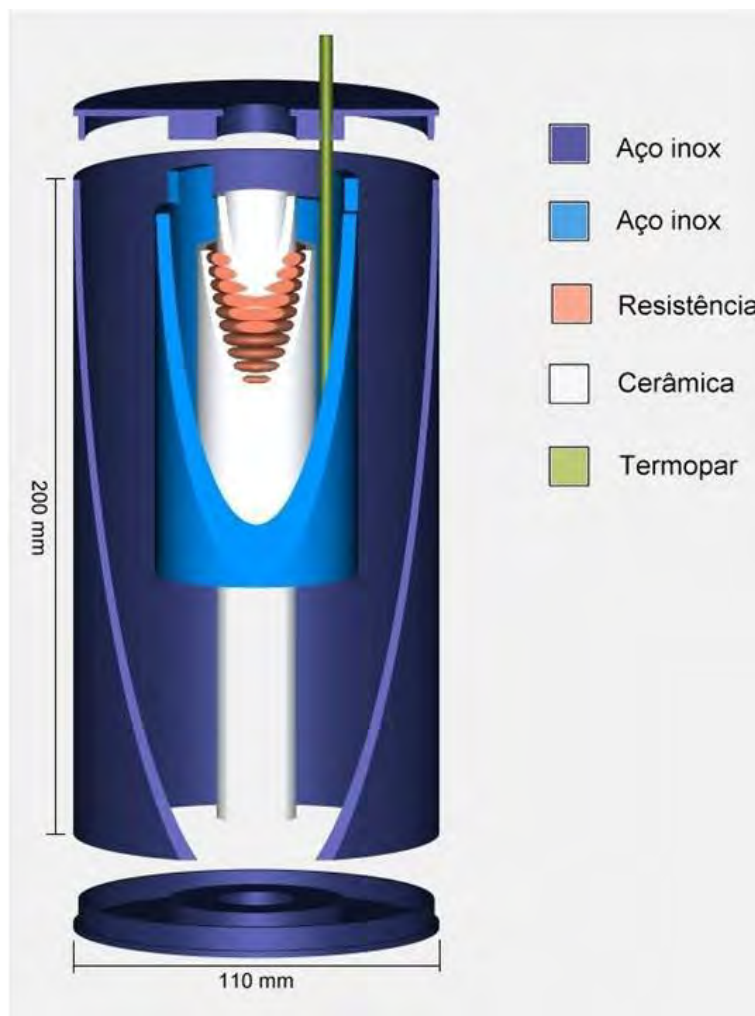


Figura 5.3 - Descrição do forno tubular.
Fonte: Bandeira et al. (2002).

A Figura 5.4 ilustra o sistema de aquecimento do forno que é proporcionado por uma resistência blindada de níquel-cromo de 28Ω , envolvendo parcialmente a cavidade interna, sendo encapsulada em um segundo tubo também cerâmico, formando uma peça monolítica. Para aumentar a inércia térmica do forno, em torno da região da resistência, é colocado um tubo de aço inox com 120 mm de comprimento e 60 mm de diâmetro externo, com paredes de 4 mm. A região do forno, com 80 mm de extensão, sem resistência produz um gradiente térmico de cerca $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$. A translação do forno, permite solidificar rapidamente a amostra, que ficará então localizada na zona fria. O isolamento térmico é feito com fibra de quartzo compactada.

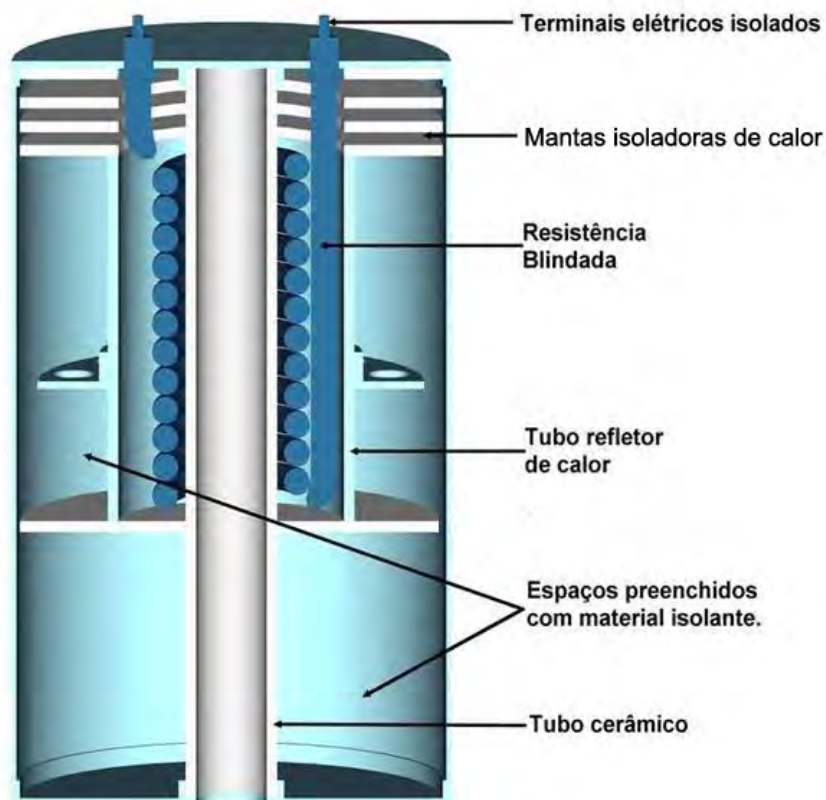


Figura 5.4 - Corte da montagem do elemento aquecedor do forno de microgravidade
 Fonte: An et al. (2009).

O forno de microgravidade foi projetado para alcançar temperaturas de até 1000 °C, porém sua temperatura de trabalho durante os voos é inferior para não prejudicar os demais experimentos alocados no foguete. Em testes com um protótipo de laboratório, com uma temperatura inicial estabilizada em 1000 °C, verificou-se uma queda de temperatura com taxa de aproximadamente 20 °C por minuto, o que garante um tempo suficiente para manter a amostra fundida até o regime de microgravidade. No experimento teste, com uma liga com ponto de solidificação de 411 °C ($Pb_{0,11}Te_{0,89}$ % at.) e uma temperatura inicial de 500 °C, a liga permaneceu líquida por aproximadamente seis minutos a partir do desligamento do forno/lançamento.

Na Figura 5.5 são mostrados, de forma simplificada, os detalhes do sistema de deslocamento, composto pelos seguintes elementos: (1) forno, (2) fuso, (3) motor DC, (4) caixa de transmissão/redução, (5) hastes de deslizamento, (6) hastes de fixação, e (7) porta amostras.



Figura 5.5 - Descrição do forno tubular.
Fonte: Bandeira et al. (2002).

O motor DC (3), alimentado por baterias próprias de 4,8 V, é acoplado ao fuso (2) por um sistema de transmissão (4), permitindo o deslocamento do forno no momento necessário, comandado pelo sinal que aciona um temporizador. O acionamento do motor e o conseqüente deslocamento do forno ocorrem após o recebimento de um sinal indicador do início do período de microgravidade dado pela plataforma. O forno é então deslocado até alcançar o fim do curso, o que acontece em 8 s, controlado pelo temporizador.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os vários componentes mecânicos do forno de microgravidade.



Figura 5.6 - Foto mostrando os diversos componentes mecânicos do forno de microgravidade.

Fonte: An et al. (2009).



Figura 5.7 - Corpo principal do forno: (1a) e (1b) tampa superior e inferior; (2) forno; (3) tubo cerâmico; (4) tubo refletor de calor; (5) resistência blindada; e (6) anel fixador.

Fonte: Adaptado de An et al. (2009).

5.1.2 Projeto eletrônico

O sistema do forno de microgravidade necessita de 330 W de potência para o correto funcionamento. Foi desenvolvido um sistema eletroeletrônico. A Figura 5.8 mostra o diagrama de blocos simplificado do sistema elaborado para alimentar e controlar o forno de microgravidade. O sistema eletroeletrônico, desenvolvido pela equipe de eletrônica do LAS/INPE, é composto por quatro partes: a torre de controle, o forno, a fonte e o controlador de temperatura (BANDEIRA et al., 2002; BANDEIRA et al., 2007 B; AN et al., 2009).

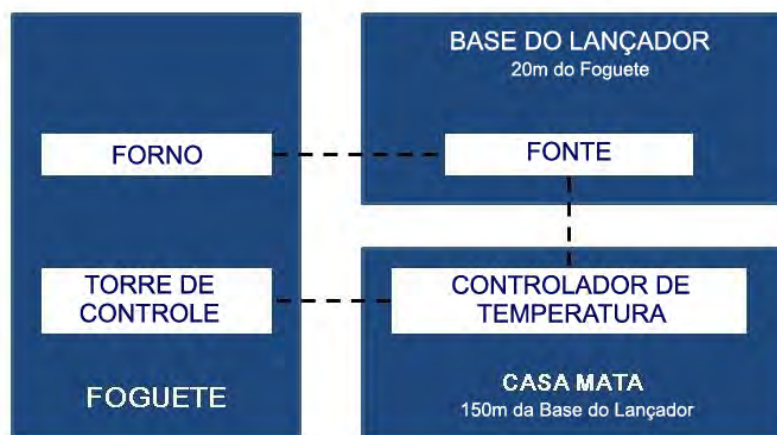


Figura 5.8 - Diagrama de blocos do sistema elétrico, mostrando os locais onde os componentes se encontram.

A torre de controle e o forno compõem a parte do experimento que é lançada no foguete, sendo que a torre tem as funções de interface geral, movimentação do forno e condicionamento dos sinais de temperatura para o registro interno e telemetria. O deslocamento do forno é feito com um motor DC que é alimentado por baterias de NiCd de 4,8 V alojadas na própria torre de controle, e é controlado por um temporizador após o sinal de início de microgravidade. A fonte de tensão estabilizada TECTROL modelo TCA 120 - 05XR1A de 110 VDC é ligada ao forno e à torre de controle por meio do cordão umbilical do foguete e fica alocada no quadro elétrico próximo da base do foguete fornecendo uma corrente de 3 A para o aquecimento do forno, que é controlado pelo controlador de temperatura, que fica na casamata, através de um termopar de controle do tipo K (cromel-alumel).

Além desse sistema principal, existe um equipamento auxiliar chamado de carregador de bateria do motor, que realiza duas funções quando o experimento, ou parte dele,

está montado na bancada de laboratório para testes: carregar a bateria do motor e movimentar manualmente o forno. A Figura 5.11 mostra de forma simplificada o sistema eletroeletrônico, assim como a ligação de suas partes.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram os componentes eletrônicos do forno de microgravidade.



Figura 5.9 - Torre de controle do forno.
Fonte: An et al. (2009).



Figura 5.10 - Controlador de temperatura do forno de microgravidade.
Fonte: An et al. (2009).

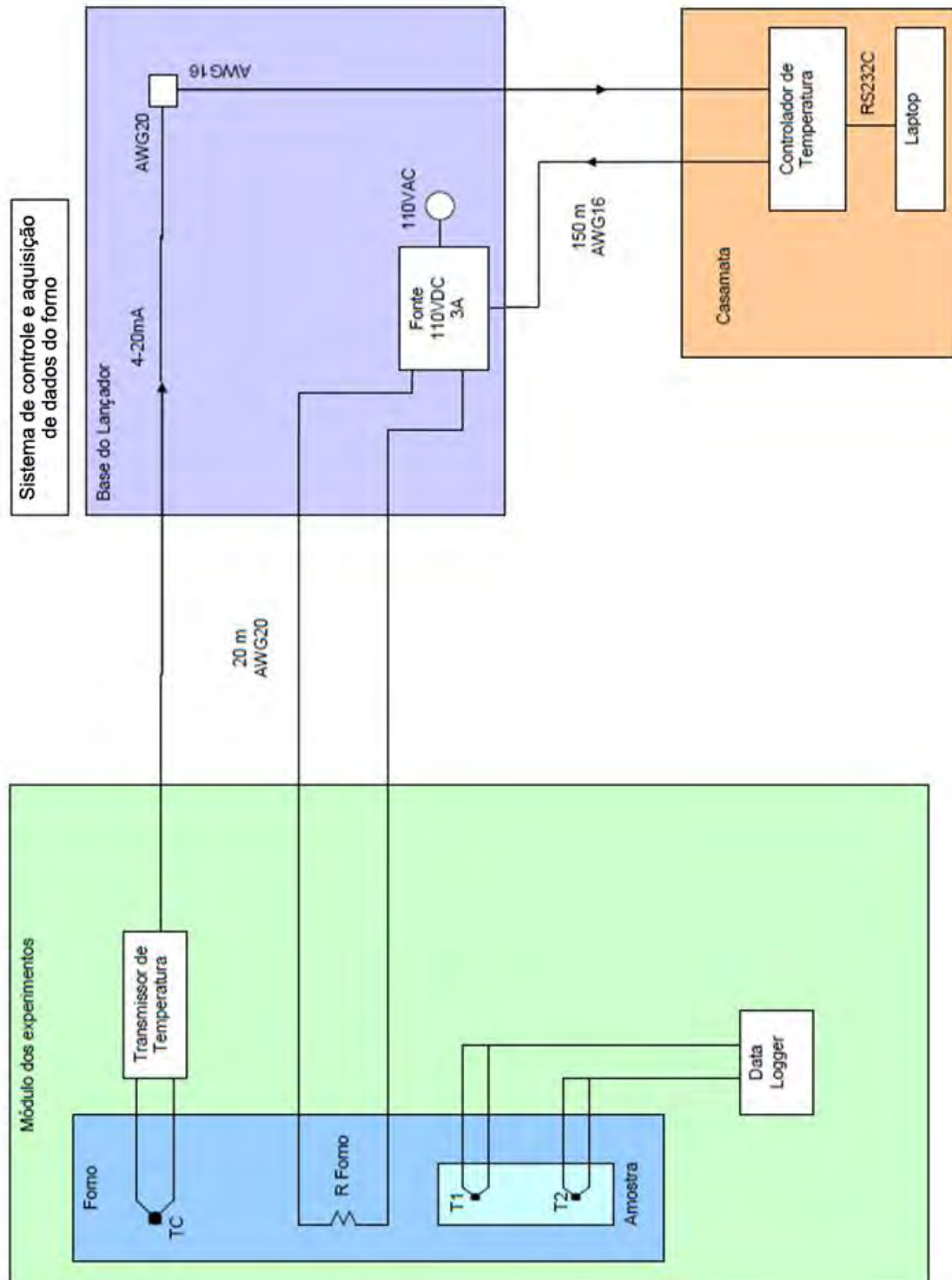


Figura 5.11 - Diagrama eletroeletrônico da ligação entre as partes.
 Fonte: Bandeira et al. (2007 B).

5.1.3 Qualificação para o voo suborbital maracati

Este tópico descreve a última missão (Maracati) de uma série de três, sendo que as duas primeiras foram denominadas Cumã e Cumã II.

Depois de construído, o sistema do forno passou por uma qualificação no primeiro trimestre de 2009 para verificar se estaria apto a voar no foguete de sondagem na missão Maracati conforme os entendimentos estabelecidos pelas instituições que supervisionam o Programa de Microgravidade da Agência Espacial Brasileira - AEB, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE e o Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE. Essa qualificação segundo [An et al. \(2009\)](#) constituiu de:

- a) Medida de Propriedades de Massa (medida da massa, do centro de gravidade e das inércias);
- b) Ensaio Funcional (o ensaio funcional é realizado antes e após a realização dos ensaios de ciclo térmico e de vibração aleatória, visando verificar a integridade operacional e funcional da unidade);
- c) Ensaio de Ciclo Térmico (o ensaio de ciclo térmico visa identificar eventuais falhas na fabricação e montagem de sistemas eletrônicos por meio de variações térmicas cíclicas.);
- d) Ensaio em Vibração Senoidal (o ensaio em vibração senoidal visa avaliar a estrutura e pontos de fixação, elaborar diagnósticos, e determinar qualquer condição ressonante que poderá resultar em falha no voo ou no ensaio de vibração aleatória);
- e) Ensaio em Vibração Aleatória (o ensaio em vibração aleatória visa verificar se o experimento resiste às condições de vibração dos níveis de projeto. Nesse ensaio é feita a aceitação para o equipamento embarcado).

Vale ressaltar que o sistema do forno de microgravidade já tinha sido qualificado e aceito para os voos anteriores (missões Cumã e Cumã II).

A medida de propriedades de massa e os ensaios de vibração (senoidal e aleatória) realizados no Laboratório de Integração e Testes (LIT) do INPE no Forno de Microgravidade e na torre de controle eletrônico foram completados com sucesso sem quaisquer ocorrências impactivas à integridade física e funcional dos equipamentos. A Figura 5.12 mostra o equipamento em testes no LIT.

O ensaio de ciclo térmico foi realizado no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) no sistema completo do forno de microgravidade. Os testes de ciclo térmico da torre de controle eletrônico foram medidos pelos terminais dos termopares TC1 e TC2, internos ao *data logger* da torre, possibilitando a medida das variações das temperaturas ambientais da câmara térmica. De acordo com o relatório do IAE/DCTA os ensaios foram completados com sucesso sem quaisquer ocorrências de dano ao sistema (AN et al., 2009).

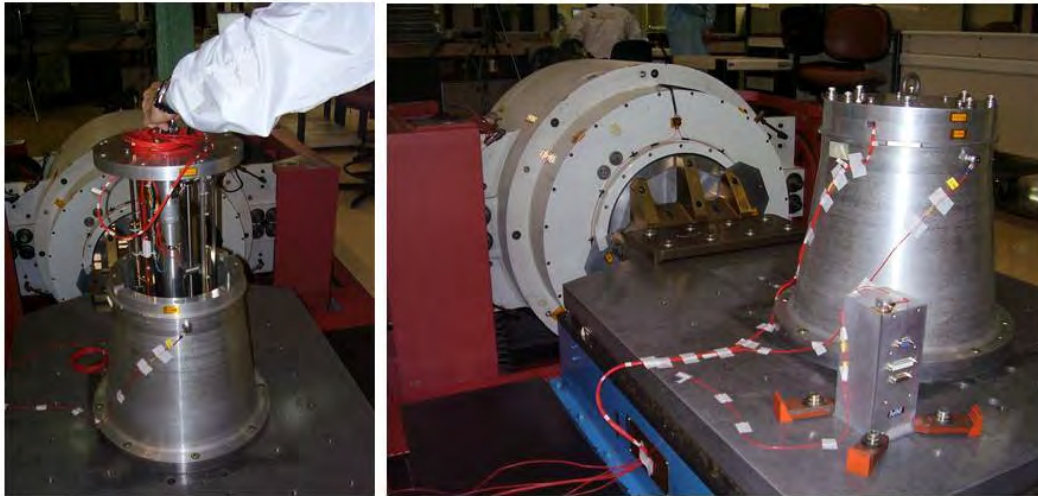


Figura 5.12 - Forno de Microgravidade e Torre de Controle Eletrônico durante o ensaio de vibração no LIT.

Fonte: An et al. (2009).

O ensaio funcional realizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE) no sistema completo do forno de microgravidade mostrou que os ensaios térmicos e de vibração não ocasionaram danos funcionais ao equipamento, o qual apresentou um perfeito funcionamento dos comandos de habilitação e de deslocamento do forno.

Ao término dos ensaios todas as funções do forno, da torre de controle eletrônico e também da unidade de controle de temperatura; mostraram-se em perfeito estado de funcionamento e foram qualificadas e aceitas para voos suborbitais.

5.1.4 Rotina do experimento para voo em foguete de sondagem brasileiro

As campanhas de voos para foguetes de sondagem brasileiros iniciaram-se oficialmente com o embarque do pessoal do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) e dos equipamentos (veículo lançador e a carga útil com os experimentos) para o Centro de Lançamento de Alcântara (CLA) no Maranhão, algumas semanas antes da data prevista para o lançamento. A campanha em si possuía cerca de 340 atividades a serem cumpridas até o dia do lançamento e mobilizam mais de 200 pessoas entre técnicos, engenheiros e pesquisadores, além do apoio logístico da Força Aérea e da Marinha.

As atividades realizadas pela equipe do INPE durante as campanhas de voos, como participante com o experimento do forno de microgravidade, foram:

- a) No 1º dia ocorreu uma visita ao Setor de Preparação e Lançamento (SPL), local constituído pela casamata (Ações do Controle Avançado - ACAV), e a PPCU (Preparação da Carga Útil). Na casamata, os pesquisadores realizaram o teste inicial com o forno de microgravidade já instalado no foguete, ligando o cordão umbilical e a fonte DC no controlador de temperatura. O teste constituiu em aquecer o forno até uma temperatura de 96 °C (set 80 °C), com a fonte DC em aproximadamente 50 V. Foi observado se os sinais de telemetria dos termopares TP1 e TP2 sofreram interferências. No fim do dia houve uma reunião para discutir a 1ª simulação de funcionamento.
- b) Entre o 2º dia e o dia anterior ao lançamento ocorreram no centro técnico (CT) simulações de lançamento, para familiarizar os pesquisadores com a rotina de lançamento do foguete, e como possibilitá-los a realizarem ajustes nos experimentos.
- c) No dia do lançamento o forno e a torre de controle eletrônico foram conectados à fonte (localizada no quadro elétrico a 20 m do foguete) e ao controlador de temperatura (localizado na casamata a 150 m do foguete) pelo cordão umbilical. O experimento de solidificação em microgravidade iniciou-se 30 minutos antes do horário marcado para o lançamento, para que o forno fosse aquecido a uma temperatura de 500 °C. Por motivo de proteção elétrica, foi desligado 20 segundos antes do lançamento. No instante que se iniciou a trajetória parabólica de microgravidade, um sinal foi enviado à torre de controle eletrônico, para acionar o motor DC que faz

com que o forno seja deslocado axialmente a uma velocidade de cerca de 10 mm/s, permitindo o resfriamento e subsequente solidificação das amostras em ambiente de microgravidade.

Após a realização do voo com sucesso a carga útil foi resgatada por um helicóptero da Força Aérea Brasileira (FAB).

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Preparação das ligas Pb-Sn e Pb-Te eutéicas

A carga com aproximadamente 50 g da liga de $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p., $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % at., eutéica foi preparada conforme descrito na Seção 4.2.1.

Preparou-se também uma carga da liga Pb-Te de aproximadamente 50 g, a partir de chumbo (99,999 % at. - Alfa Aesar) e telúrio (99,9999 % at. - Alfa Aesar). Todos os elementos passaram por ataques químicos, para eliminar impurezas superficiais, o ataque do chumbo é apresentado na Tabela 4.1 (Seção 4.2.1). Para o telúrio foi utilizada uma solução de ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção de 6:1. O material ficou imerso na solução por cerca de 1 s e depois foi enxaguado com água deionizada e, posteriormente, com metanol e seco com gás nitrogênio. Para tal, utilizando-se da composição em peso da liga, $Pb_{16,6}Sn_{83,4}$, pode-se calcular a quantidade necessária de telúrio e chumbo, pela fórmula $m_{Pb} = 0,19865.m_{Te}$ (obtida pela equação (A.3) do Apêndice A) para preparação da carga. A carga foi colocada em uma ampola de quartzo de diâmetro de 12x10 mm e comprimento de 300 mm na qual foi previamente realizada limpeza química com o intuito de remover todos os óxidos, gorduras e quaisquer outros elementos que contaminassem a liga.

A ampola de quartzo utilizada foi lacrada sob uma pressão de 667.10^{-6} Pa (5.10^{-6} Torr). Após realização de uma mistura mecânica dos elementos a ampola foi colocada em um forno vertical com temperatura de 510 °C por um período de 24 horas. Imediatamente após a retirada do forno, a carga foi resfriada em água, a fim de manter uma composição homogênea ao longo da amostra. Posteriormente, a carga foi retirada da ampola e armazenada em um ambiente limpo (caixa fechada, com atmosfera de nitrogênio).

Preparadas as cargas iniciais foram feitas as ampolas utilizadas no forno de microgravidade (Figura 5.13), que possuem diâmetro de 12x10 mm e comprimento de aproximadamente 65 mm. Cada ampola continha 13 g da liga e foi selada sob

uma pressão de 667.10^{-6} Pa (5.10^{-6} Torr) e refundida num forno horizontal com temperatura de 220 °C (para a liga Pb-Sn) e de 450 °C (para a liga de Pb-Te).

Vale ressaltar que o experimento de solidificação de ligas eutéticas em ambiente de microgravidade, utilizando foguetes de sondagem brasileiro, é composto pela solidificação de duas ligas eutéticas simultaneamente, Pb-Sn e Pb-Te.

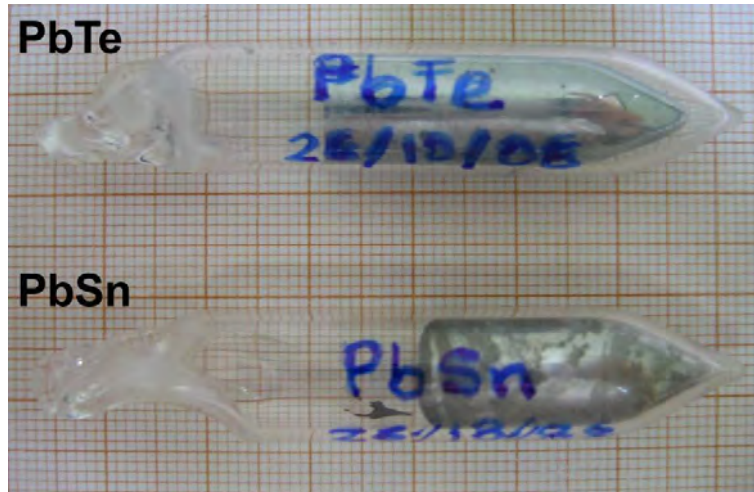


Figura 5.13 - Ampolas de PbSn e PbTe utilizadas no forno de microgravidade.

5.2.2 Obtenção das amostras

Amostras solidificadas em microgravidade

As amostras solidificadas em microgravidade foram obtidas no 3° voo suborbital do programa de microgravidade da AEB, realizado em dezembro de 2010 e recebeu o nome de Operação Maracati. Neste voo foi utilizado um foguete VSB-30, que continha dez experimentos de universidades e centros de pesquisa brasileiros. O voo, com apogeu de 242 km, teve duração de 18 minutos, com 6 minutos em microgravidade (Figura 5.14).

Neste voo foram solidificadas duas ligas eutéticas: $Pb_{16,6}Te_{83,4}$ % p. com ponto de fusão de 410 °C e $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p. com ponto de fusão de 183 °C. Cada uma das amostras (com massa de aproximadamente 13 g) foi selada com uma pressão de 667.10^{-6} Pa (5.10^{-6} Torr), em ampola de quartzo de aproximadamente 65 mm de comprimento e com os diâmetros externo e interno de 12 mm e 10 mm, respectivamente (Figura 5.15 (a)). Para a proteção destas ampolas contra choques e vibrações, foi utilizado um porta amostras de aço inoxidável de 200 mm de comprimento e 14

mm de diâmetro interno, forrado internamente com manta de fibra de quartzo (Figura 5.15 (b)). A cápsula é selada para que não haja vazamento da liga em caso de rachadura ou quebra das ampolas de quartzo.

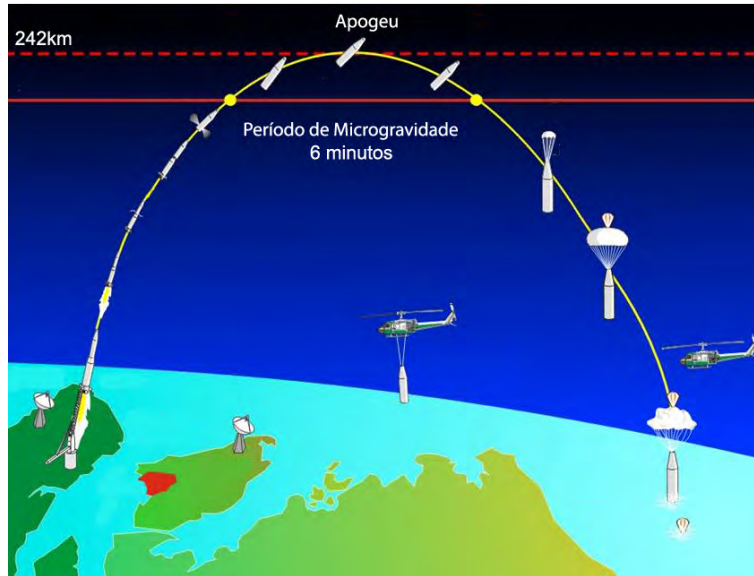


Figura 5.14 - O perfil de voo do foguete de sondagem VSB-30 na Operação Maracati. Fonte: Adaptado de Correa et al. (2005).

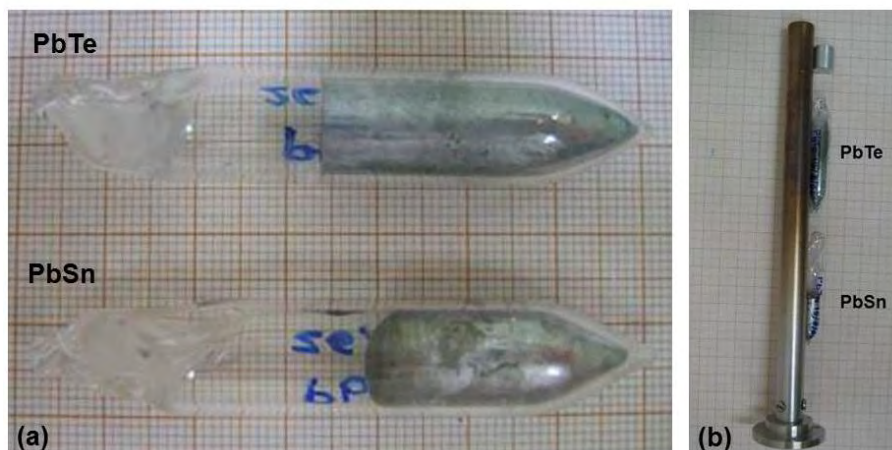


Figura 5.15 - (a) Ampolas de quartzo contendo as ligas de PbSn e PbTe; (b) Porta amostras de aço para proteção das ampolas de quartzo. Fonte: Bandeira et al. (2002).

A Figura 5.16 mostra o gradiente de temperatura do forno de microgravidade e a posição das ampolas dentro do porta amostra.

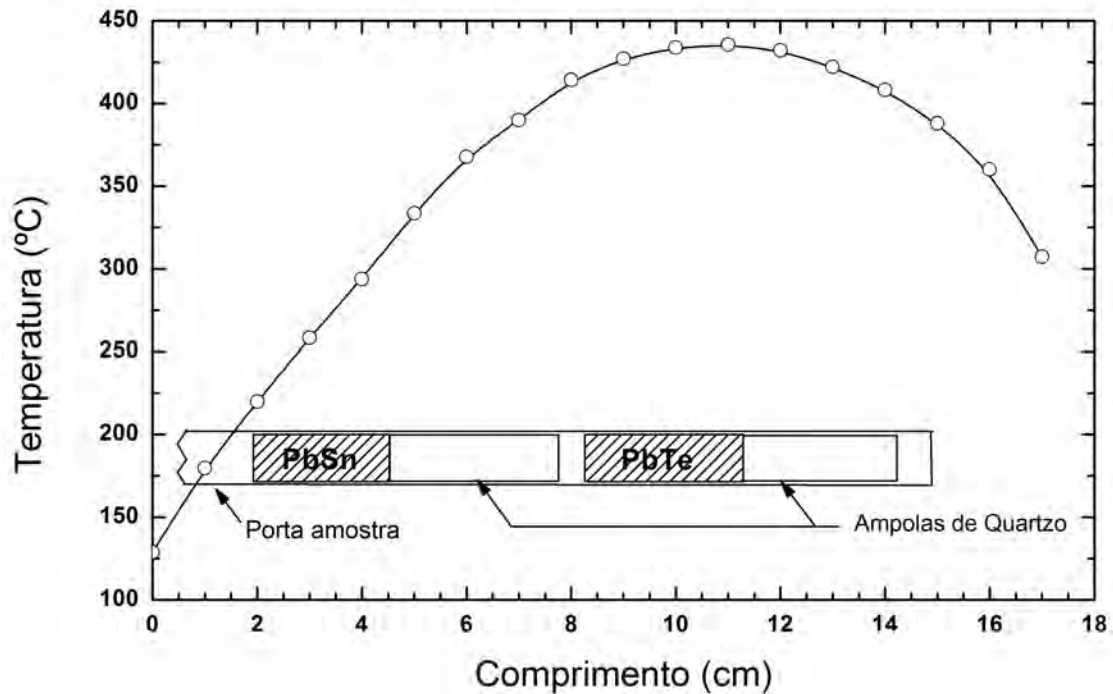


Figura 5.16 - Gradiente de temperatura do forno de microgravidade.
Fonte: Bandeira et al. (2002).

O forno foi ligado 30 minutos antes do lançamento e aquecido até 500 °C. O sinal para seu deslocamento, para resfriamento das amostras, foi dado no instante que se iniciou a trajetória parabólica de microgravidade. O forno foi então transladado axialmente cerca de 80 mm com uma velocidade de aproximadamente 10 mm/s, permitindo o resfriamento e a subsequente solidificação das amostras em ambiente de microgravidade. A aquisição de dados durante o voo resume-se na medida da temperatura x tempo, por dois termopares fixados próximos das amostras, cujos sinais são transmitidos por telemetria e também registrados por um *data-logger* do módulo eletrônico.

A Figura 5.17 mostra os ciclos térmicos das amostras, onde se observa que do momento do lançamento do foguete até o início da parábola de microgravidade, o que leva cerca de 30 s, a temperatura tem uma pequena queda. Observa-se também que, após o sinal de microgravidade, com a conseqüente movimentação do forno acionada pelo módulo eletrônico, as amostras são resfriadas bruscamente, dando início à fase de solidificação das ligas de PbSn e PbTe. O funcionamento do deslocamento do forno durante a microgravidade também pôde ser confirmado após o resgate da carga útil, como mostra a Figura 5.18.

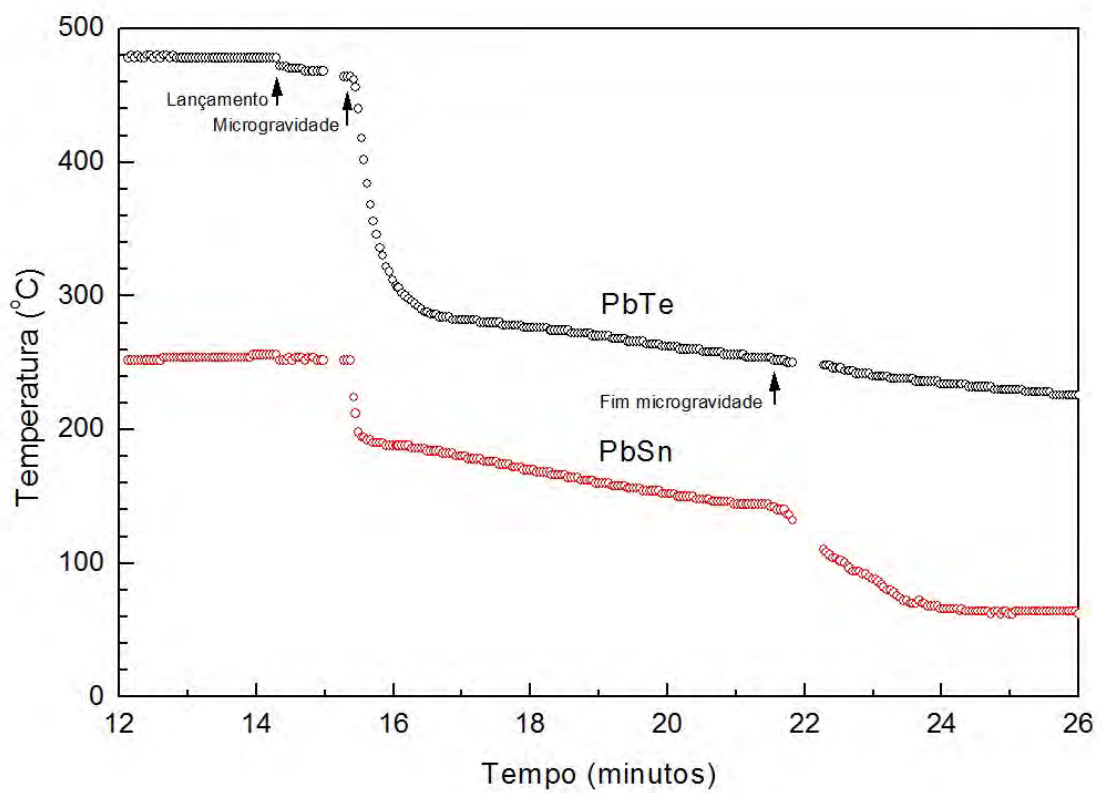


Figura 5.17 - Temperaturas dos termopares das amostras obtidos por telemetria feita pela DLR.

Fonte: An et al. (2009).

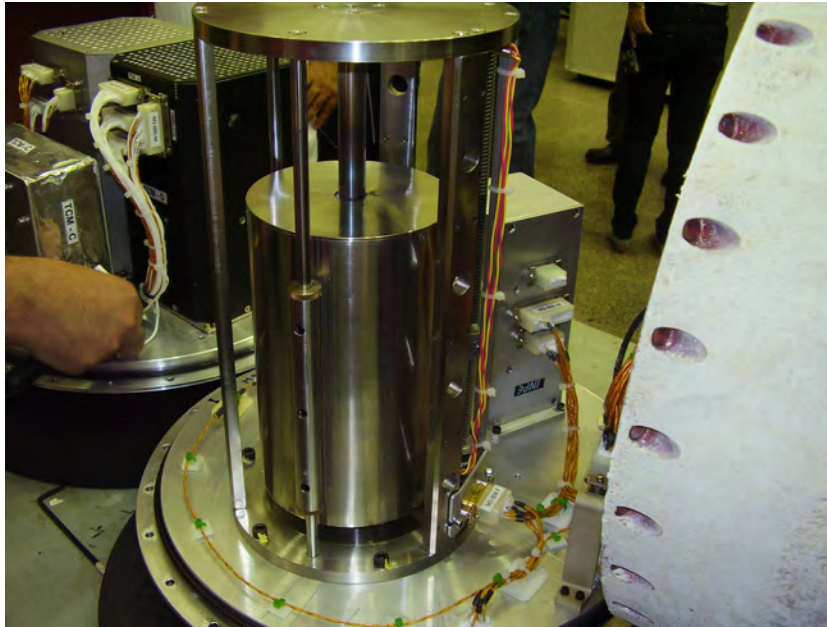
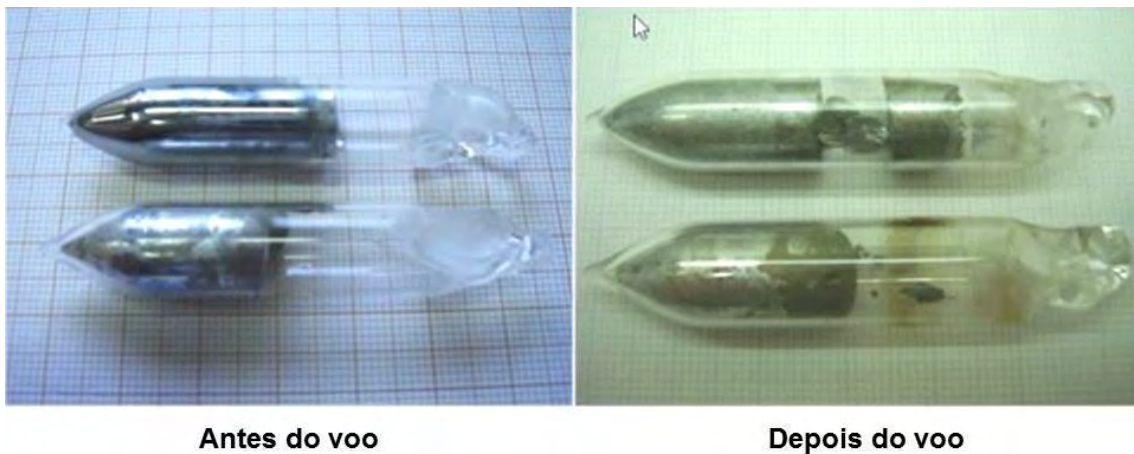


Figura 5.18 - Forno e a unidade de controle (ambos estão invertidos) após o resgate da carga útil.

Na Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 temos as amostras resgatadas, que foram cortadas e depois embutidas para a realização de análises.



Antes do voo

Depois do voo

Figura 5.19 - Amostras de PbTe (acima) e PbSn (abaixo) solidificadas em ambiente de microgravidade.



Figura 5.20 - Amostra de PbSn solidificada em ambiente de microgravidade dentro e fora da ampola.



Figura 5.21 - Amostra de PbTe solidificada em ambiente de microgravidade já retirada da ampola. Nota-se que, nesse caso, a amostra foi separada em duas partes principais.

Amostra Solidificada em Gravidade Terrestre

Para realizar um estudo comparativo com as amostras obtidas em microgravidade solidificaram-se amostras de PbSn e PbTe eutéticas no Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS/INPE) utilizando-se o mesmo forno de microgravidade usado no voo do foguete.

O primeiro conjunto de amostra foi solidificado sob as mesmas condições das amostras obtidas em microgravidade (operação Maracati). As ampolas contendo as ligas $Pb_{16,6}Te_{83,4}$ % p. e $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p. foram colocadas no porta amostra de aço inoxidável, conforme apresentado na Figura 5.16. Uma vez fixado o porta amostras no forno, o mesmo foi ligado por 30 minutos, aquecendo até 500 °C e desligado em seguida. Um minuto após o forno ser desligado, foi dado um sinal ao controlador do motor DC do forno para que o mesmo fosse transladado axialmente, simulando assim o experimento em microgravidade, permitindo o resfriamento e a subsequente solidificação das amostras sob as mesmas condições impostas pelo voo. A Figura 5.22 mostra os ciclos térmicos das amostras solidificadas em laboratório.

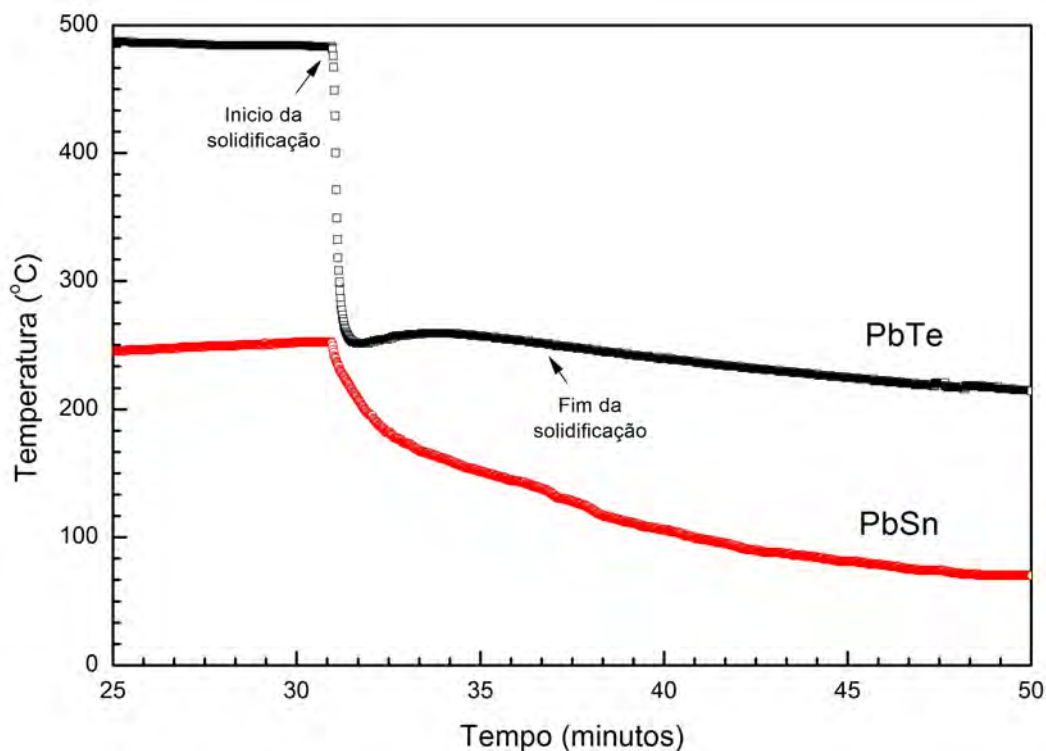


Figura 5.22 - Temperaturas dos termopares das amostras obtidos no *data-logger*.

Um segundo conjunto de amostra também foi solidificado no forno de microgravidade, porém com uma solidificação lenta das amostras. As ampolas contendo as ligas $Pb_{16,6}Te_{83,4}$ % p. e $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p. foram colocadas no porta amostra de aço inoxidável, conforme apresentado na Figura 5.16. Uma vez fixado o porta amostras no forno, o controlador de temperatura ajustou o ciclo térmico do forno, conforme a Figura 5.23, onde os 30 minutos iniciais foram para fundir a amostra (500 °C para PbTe e 270 °C para PbSn). Depois ocorreu o resfriamento controlado das amostras por 5 horas, a taxas de 30 °C/h e 20 °C/h para o PbTe e PbSn, respectivamente. Após esse período o forno foi desligado automaticamente e, por inercia térmica, as amostras resfriaram até temperatura ambiente.

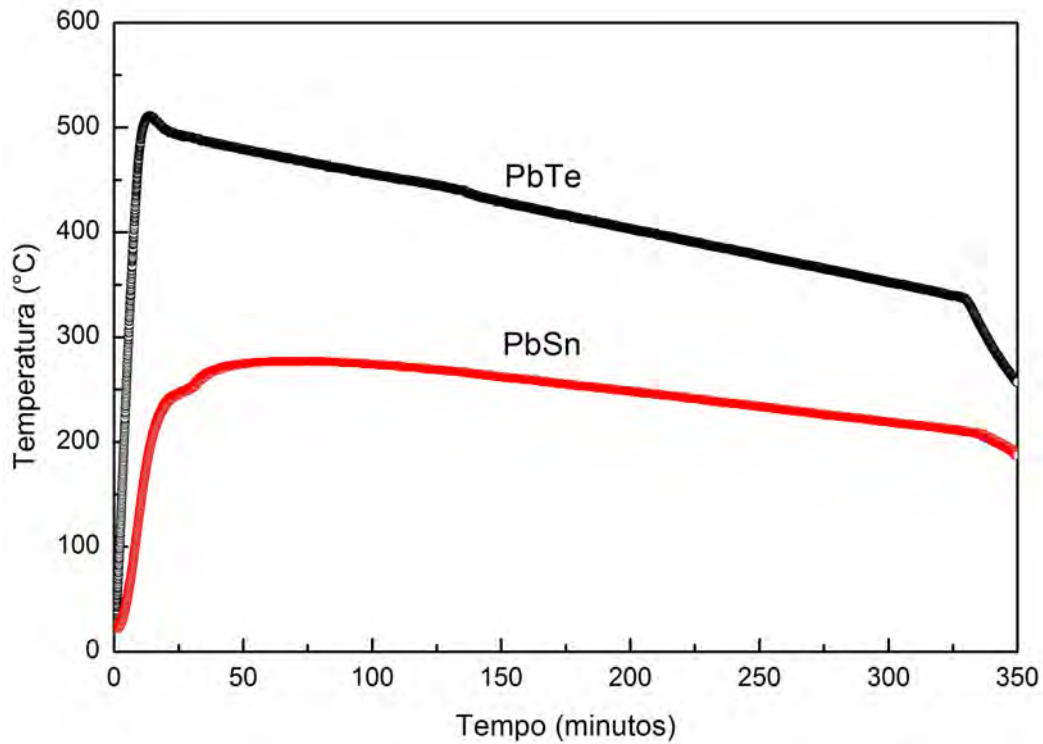


Figura 5.23 - Temperaturas dos termopares das amostras obtidos no *data-logger*.

A Tabela 5.1 apresenta um quadro resumo das amostras de PbSn eutético solidificadas no forno de microgravidade.

Tabela 5.1 - Amostras de PbSn eutético

| Denominação das Amostras | Gravidade | Δt_{sol} | G |
|--------------------------|-----------|------------------|-------------|
| Microgravidade | μg | 6 min | 18 °C/min |
| Solidificação Rápida | 1 g | 6 min | 18 °C/min |
| Solidificação Lenta | 1 g | 300 min | 0,33 °C/min |

5.2.3 Preparação das amostras para análises microestruturais

Utilizando a máquina de corte Buehler ISOMET Low-Speed Saw modelo 11-1180-16, as amostras de PbSn eutético solidificadas no forno de microgravidade na Operação Maracati foram cortadas na longitudinal (ver Figura 5.24) e posteriormente embutidas em resina para análises.

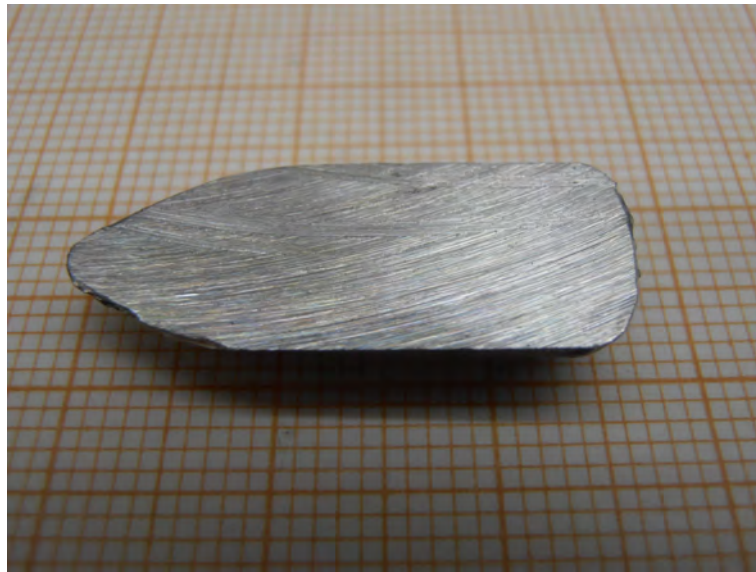


Figura 5.24 - Amostra de Pb-Sn eutético cortada longitudinalmente.

A liga eutética Pb-Sn, por possuir baixo ponto de fusão (183 °C), não tolera a aplicação de calor durante o seu embutimento. Optou-se por utilizar uma resina polimerizável a frio (resina epóxi) para embutir as amostras.

Para o embutimento, utilizou-se um molde de teflon, pois não adere à resina, onde foi colocada a amostra. Posteriormente, foi vazada sobre ela a resina adicionada de

um catalisador. O tempo de cura da resina foi de aproximadamente 24 h e, após esse período, a amostra foi removida do molde.

A próxima etapa da preparação consistiu no lixamento manual das amostras, efetuado pelo uso sucessivo de lixas d'água com granulação 1000 e 1200 sobre a bancada. Após cada etapa a amostra foi cuidadosamente lavada em água corrente.

Após essa etapa, realizou-se o polimento manual. Na primeira etapa, o polimento foi realizado sobre uma placa de vidro utilizando-se alumina com granulação de $9\ \mu\text{m}$ e, ao seu término, a amostra foi lavada em água corrente. As próximas etapas consistiram no polimento sucessivo em feltro, utilizando alumina, com granulação de $9\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m}$. Ao término de cada polimento a amostra foi lavada em água corrente.

Ao término da etapa de polimento, a amostra foi colocada em um béquer com água deionizada e este em um ultrassom, por cerca de 10 minutos, para eliminar impurezas (alumina) que possam ter ficado presas na sua superfície. Com o auxílio de um microscópio óptico verificou-se a limpeza na superfície da amostra, antes de realizar as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2.4 Determinação do super-resfriamento térmico e do tempo de solidificação

Para se determinar o super-resfriamento térmico (ΔT_R) e o tempo de solidificação (Δt_{sol}) das amostras de PbSn e PbTe eutéticos, prepararam-se duas ampolas de quartzo similares às utilizadas nos experimentos, porém que possibilitam a colocação de um termopar junto à carga (ver Figura 5.25). Esse conjunto de amostras foi solidificado sob as mesmas condições do experimento em microgravidade (operação Maracati).

A Figura 5.26 mostra a curva de resfriamento das ligas eutéticas PbSn e PbTe obtidas com esse conjunto de amostras. Verificou-se que o super-resfriamento do PbSn é de $6\ ^\circ\text{C}$ e do PbTe é de $0\ ^\circ\text{C}$, enquanto que o tempo de solidificação é de aproximadamente $100\ \text{s}$ para ambas as amostras. É importante ressaltar que o tempo de solidificação tem que ser inferior ao tempo de microgravidade proporcionado pelo foguete ($\Delta t_{\mu g} = 360\ \text{s}$).

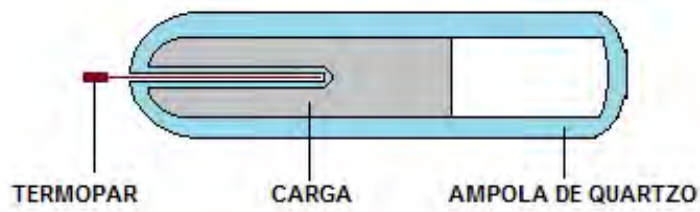


Figura 5.25 - Esquema da ampola para determinação do super-resfriamento térmico.

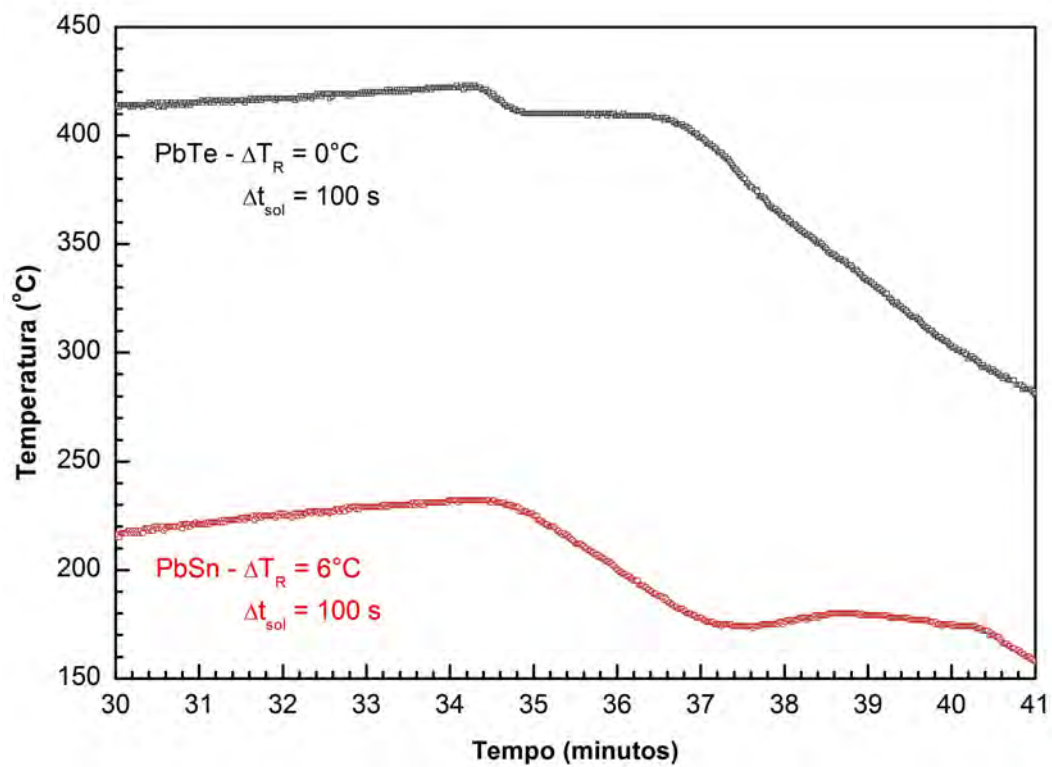


Figura 5.26 - Curva de resfriamento das ligas eutéticas PbSn e PbTe.

6 TUBO DE QUEDA LIVRE

Os tubos de queda livre (*drop tubes*) por serem uma alternativa de baixo custo, quando comparados com outros meios de se obter ambiente de microgravidade, têm sido utilizados em estudos de solidificação rápida para diversos tipos de materiais por proporcionarem alguns segundos de microgravidade, sem necessidade de usar recipientes (*containerless*).

Proporcionam pesquisas voltadas para o tipo de nucleação (DREHMAN; TURNBULL, 1981; WANG et al., 1999), super-resfriamento máximo em metais puros e ligas (TURNBULL; CECH, 1950; PEREPEZKO, 1983; SAHN, 1983; HOFMEISTER et al., 1986) e microestrutura característica em função do super-resfriamento (WANG et al., 1999; HAN et al., 2002; GE et al., 2004).

DREHMAN e TURNBULL (1981) analisaram as gotículas obtidas nas quedas e demonstraram a importância da nucleação heterogênea em função do diâmetro do furo da ampola utilizada para transformar a amostra fundida em gotas para a queda. Concluíram que o número de núcleos é dependente do comprimento do tubo de queda livre.

TURNBULL e CECH (1950) determinaram empiricamente o super-resfriamento máximo de diversos materiais puros. Adota-se a hipótese de que sem nucleação heterogênea o super-resfriamento máximo seja determinado pelo início da nucleação homogênea, uma vez que o valor máximo do super-resfriamento que pode ser obtido é difícil de ser avaliado (FAVIER et al., 1987).

PEREPEZKO (1983) afirmou que as propriedades intrínsecas dos materiais limitam o super-resfriamento e que a nucleação é sempre heterogênea. Este resultado poderia também ser explicado pela suposição de um espectro de nucleação. Dessa forma, conclui-se que a cristalização sempre ocorre onde a temperatura da viscosidade seja abaixo da temperatura de transição vítrea (FAVIER et al., 1987).

HOFMEISTER et al. (1986) utilizaram o tubo de queda livre do *Marshall Space Flight Center / NASA*, de 105 m de comprimento e diâmetro de aproximadamente 0,4 m com período de queda livre de 4,6 s, para realizar experimentos com metais puros (titânio, zircônio, nióbio, molibdênio, ródio, háfnio, irídio, rutênio, tântalo e platina), com o objetivo de estudar o limite de super-resfriamento em altas temperaturas, em ambiente de microgravidade e com solidificação sem recipiente.

WANG et al. (1999) realizaram estudos sobre o processo de solidificação sem recipi-

ente em ambiente de microgravidade em ligas Ag-Cu, com o objetivo de investigar a nucleação e a microestrutura característica, utilizando um *drop tube* de 3 m de comprimento. As análises revelaram que o *drop tube* processava gotículas esféricas com diâmetro variando de 100 – 1000 μm . Observou-se que nas gotículas maiores a solidificação teve início na superfície da amostra e se direcionava conseqüentemente ao centro da mesma, o que sugeriu o transporte térmico como uma forte influência nas gotículas grandes.

HAN et al. (2002) utilizaram um tubo de queda livre de 3 m de comprimento para investigar as características do rápido crescimento da liga eutética de Co-Mo. Observaram que, com a diminuição do tamanho das amostras, ocorria uma transição do mecanismo de crescimento de eutético lamelar para eutético anômalo, com um diâmetro crítico de aproximadamente 1300 μm . Os grãos da fase eutética anômala apresentam forma esférica e que a fase eutética lamelar é irradiada para a periferia da amostra. Baseados em modelos teóricos e nas observações experimentais concluem que o mecanismo de transição eutética é resultado da combinação da nucleação independente e do crescimento ramificado cooperativo das duas fases eutéticas e que o modelo estrutural tridimensional de grãos eutéticos anômalos é composto por duas fases dendríticas.

GE et al. (2004) utilizaram um tubo de queda livre de 3 m de comprimento para processar gotas com diâmetro variando de 0,1 – 1,0 mm da liga de $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ (% at.), com o objetivo de estudar a morfologia das fases quando submetida a um super-resfriamento e solidificada sem recipiente em ambiente de microgravidade.

Observam que com a diminuição do diâmetro das gotículas, há um refino do silício primário com uma tendência de dar forma à morfologia granular em amostras menores. O cálculo das taxas de nucleação para diferentes tamanhos da amostra, assim como as análises, mostram que o refino do grão do silício primário tem sua origem ligada à nucleação abundante que ocorre durante a solidificação rápida e a limitação do soluto durante o crescimento do cristal.

6.1 Tubo de queda livre do LAS/INPE

O tubo de queda livre do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (Figura 6.1), foi construído com o objetivo de ser uma facilidade permanente de ambiente de microgravidade para os pesquisadores do grupo utilizarem, inicialmente, em estudos de solidificação de ligas.

O tubo de queda livre possui comprimento de 3,0 m e diâmetro de 80 mm, e proporciona um tempo de aproximadamente 0,8 s de queda livre. O *drop tube* é composto por um sistema de aquecimento (forno), um sistema de injeção de gás, um tubo vertical, um coletor de amostras e um sistema de vácuo, conforme mostra a Figura 6.2.



Figura 6.1 - Tubo de queda livre do LAS/INPE.

O forno tubular de aço inoxidável com 100 mm de comprimento e diâmetro externo de 50 mm com uma cavidade interna constituída por um tubo de cerâmica com 15 mm de diâmetro interno, onde ocorre o processamento do material, é acoplado ao interior de uma câmara de vácuo na parte superior do tubo de queda livre (Figura 6.3).

O sistema de aquecimento é proporcionado por uma resistência de níquel-cromo de 28 Ω , encapsulada em tubos de quartzo, envolvendo o tubo cerâmico da cavidade

interna, proporcionando temperaturas de até 1000 °C. O sistema do forno é ligado em um módulo de potência (NOVUS - modelo SSR-4840) que é controlado por um controlador de temperatura (NOVUS - modelo N2000).

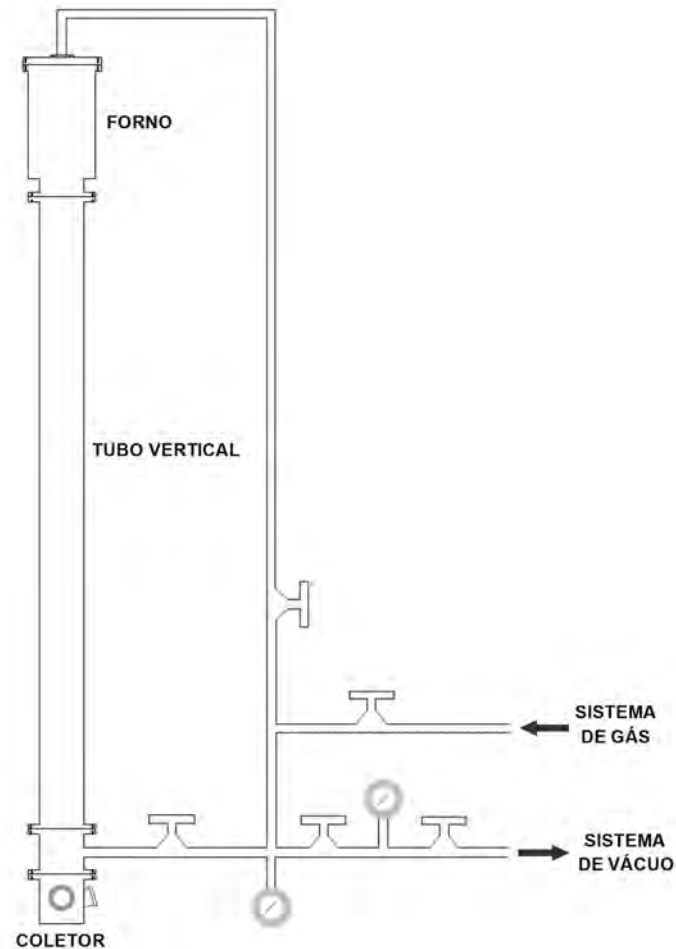


Figura 6.2 - Diagrama do sistema do tubo de queda livre.
Fonte: Toledo (2009).

O sistema de gás (Figura 6.4) é alimentado por um gás inerte (nitrogênio) ao material de estudo e é composto por um dispositivo para pulverizar as amostras (localizado na tampa da câmara de vácuo), na forma de gotículas, onde é presa uma ampola de quartzo contendo a carga, e de uma válvula de controle para a atmosfera interna do tubo. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica de alto vácuo EDWARDS modelo EDMS série 503367, que proporciona pressão da ordem

de 5,0 Pa (4.10^{-2} Torr).

A ampola de quartzo que contém a carga tem 180 mm de comprimento com diâmetro de 9x7 mm e possui um orifício de aproximadamente $250 \mu m$ de diâmetro para, sob a pressão do gás, pulverizar o material fundido em esferas de aproximadamente $500 \mu m$ para a queda no tubo.

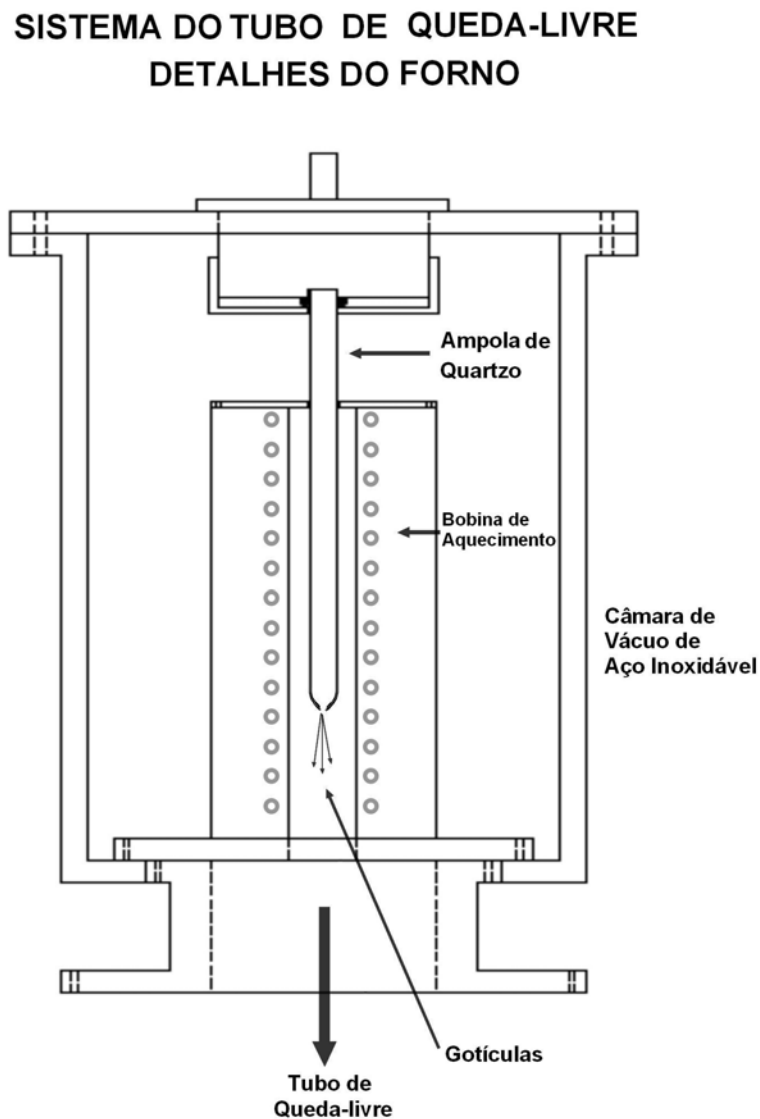


Figura 6.3 - Esquema do sistema do forno do tubo de queda livre.
Fonte: Toledo (2009).



Figura 6.4 - Dispositivo para pulverizar as amostras.

6.2 Tubo de queda livre dedicado a filmagem

Com o objetivo de se estudar a formação das gotículas durante a queda livre e a velocidade inicial das mesmas, um tubo de queda livre dedicado para filmagem das quedas em alta velocidade (Figuras 6.5 e 6.6) foi desenvolvido pelo grupo de pesquisadores do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

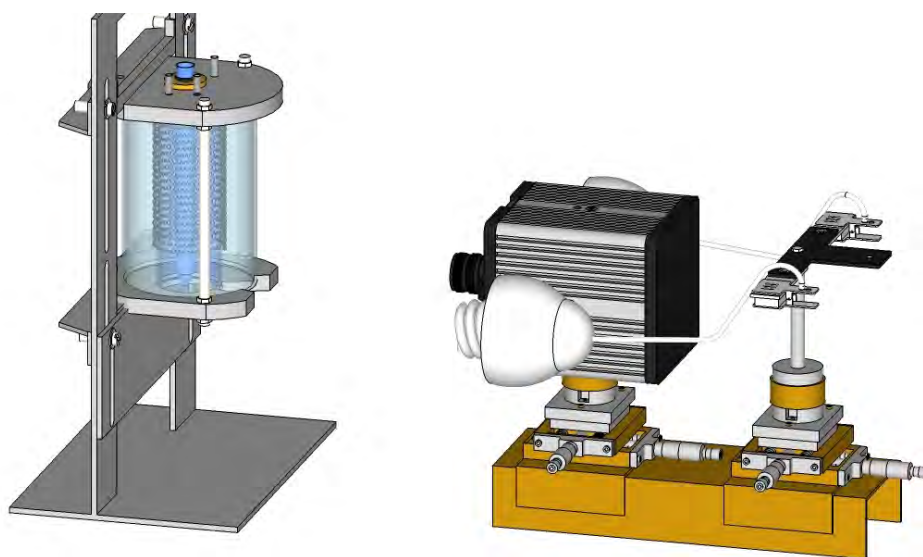


Figura 6.5 - Esquema do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem.

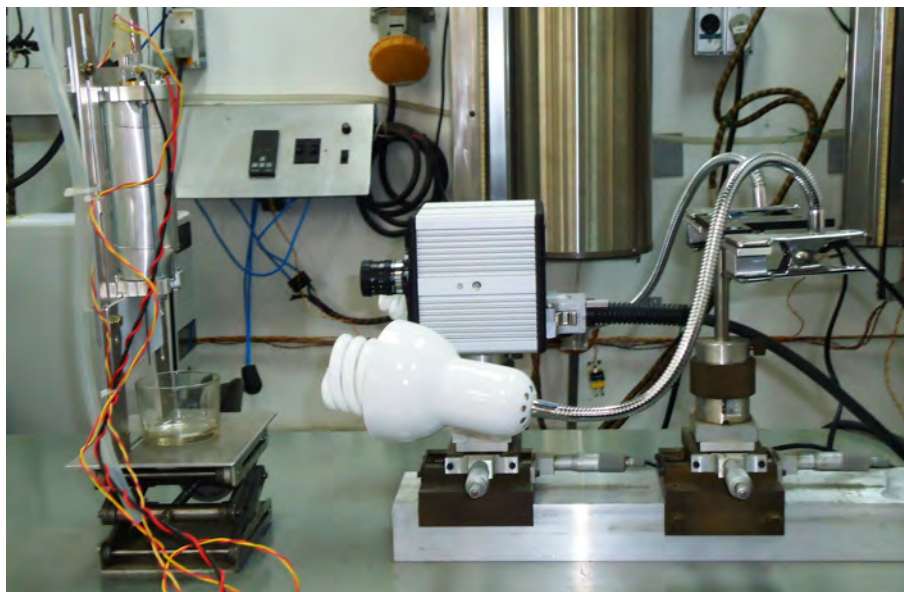


Figura 6.6 - Foto do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem.

O tubo (Figuras 6.7 e 6.8) é composto por um forno similar ao do tubo de queda livre, porém com paredes de quartzo ao invés de aço inoxidável. Parte de sua extensão é revestida com uma lamina de alumínio para aumentar a capacidade térmica. Sua extremidade inferior é mantida sem revestimento para facilitar as filmagens. O forno proporciona temperaturas de até 600°C, e é ligado em um módulo de potência (NOVUS - modelo SSR-4840) que é controlado por um controlador de temperatura (NOVUS - modelo N2000). Um software próprio faz a aquisição das imagens para um PC.

Para filmagem em alta velocidade utiliza-se uma câmera *Photron FastCam 1024PCI* modelo 100KC, uma lente COMICAR/PENTEX e um conjunto de luminárias para iluminação do experimento (Figura 6.9).

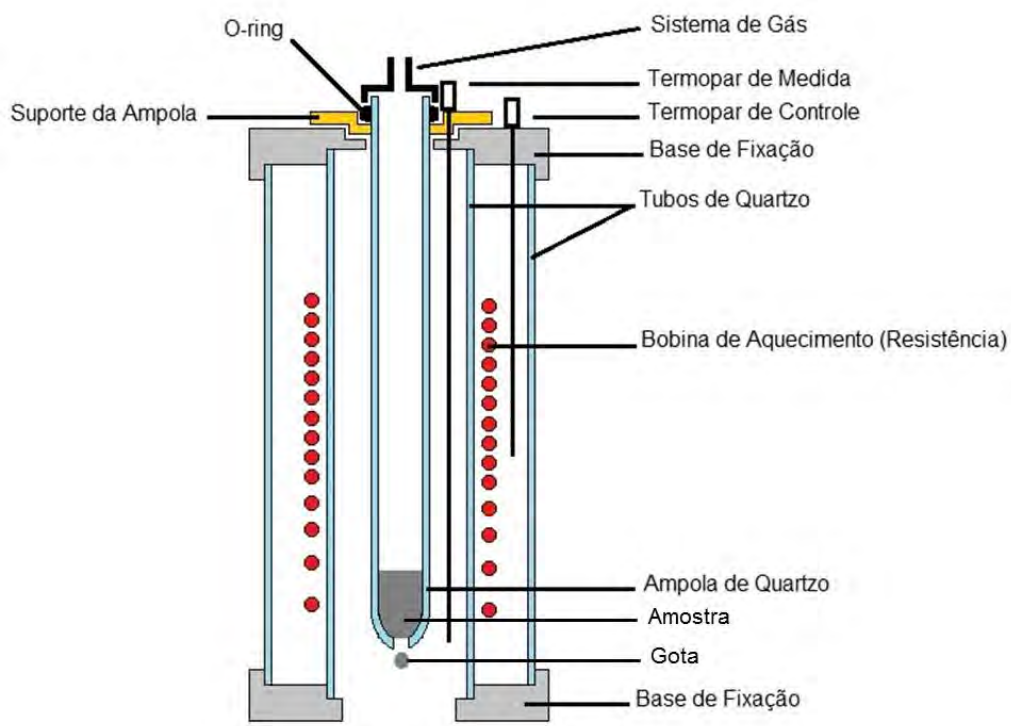


Figura 6.7 - Esquema do forno do tubo de queda livre do LAS/INPE dedicado a filmagem.

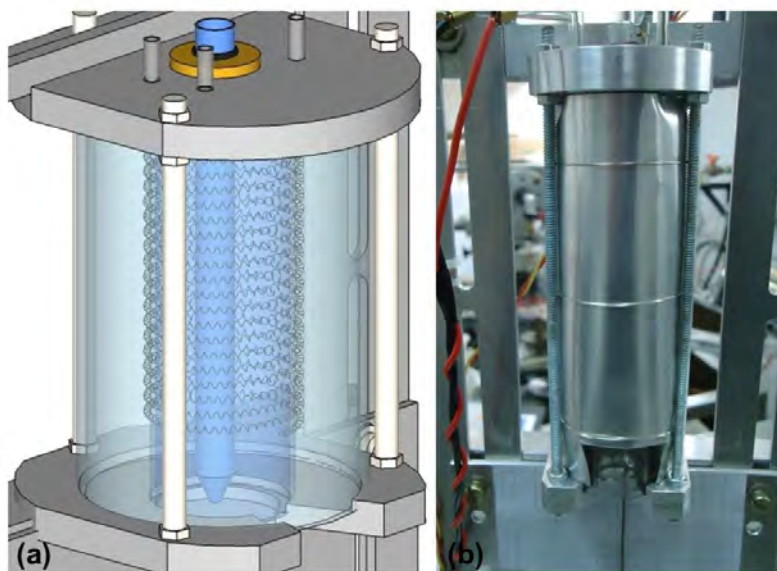


Figura 6.8 - (a) Esquema em 3D do forno dedicado a filmagem; (b) Foto do forno do simulador do LAS/INPE.

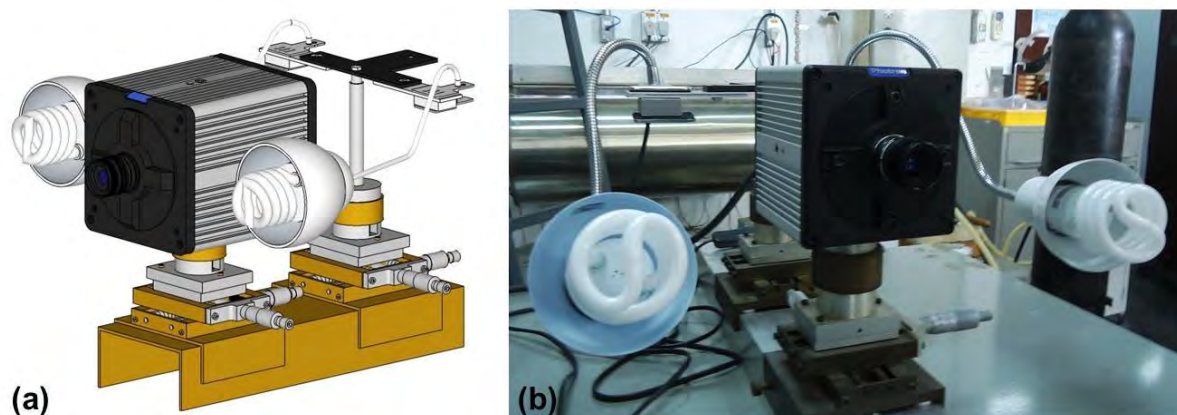


Figura 6.9 - (a) Esquema do aparato de filmagem; e (b) Foto do aparato de filmagem do LAS/INPE.

6.3 Transferência de calor nas gotículas durante a queda

O estudo da transferência de calor das amostras (gotículas) durante a queda livre é importante para se otimizar as condições de trabalho do *drop tube* nas ligas utilizadas no estudo da solidificação.

A transferência de calor por radiação das amostras solidificadas em queda livre é proposta por GE et al. (2004). Em seu trabalho, utilizaram um *drop tube* de 3 m de altura em vácuo ($5 \cdot 10^{-3}$ Pa) para obter gotículas solidificadas (diâmetro de 0,1 - 1,0 mm), em ambiente de baixa gravidade, da liga hipereutética de $Al_{50}Si_{50}$ % atômica. Para estimar a dissipação de calor das amostras durante a queda considera-se que:

- a queda livre ocorre no vácuo;
- a dissipação de calor se dá somente por radiação;
- as amostras são pequenas esferas;
- o gradiente de temperatura no interior das amostras é desprezível.

A dissipação de calor das amostras é dada pela Lei de Stefan-Boltzmann:

$$\dot{Q} = A\varepsilon\sigma_{SB}(T^4 - T_0^4), \quad (6.1)$$

onde \dot{Q} é a taxa de calor dissipado; A é a área da esfera; ε é o coeficiente de radia-

ção (emissividade) da esfera; σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann ($= 5,67 \cdot 10^{-8} J.W.cm^{-2}$); T é a temperatura da esfera; e T_0 é a temperatura ambiente do *drop tube*.

Sabe-se que:

$$Q = mC_p\Delta T, \quad (6.2)$$

$$m = \frac{\pi}{6}\rho D^3, \quad (6.3)$$

$$A = \pi D^2, \quad (6.4)$$

onde m é a massa da esfera; C_p é calor específico; ρ é a massa específica da esfera; e D é o diâmetro da esfera.

Substituindo as Equações (6.2), (6.3) e (6.4) na Equação (6.1) e derivando em função do tempo, e resolvendo a equação diferencial obtém-se a relação entre o tempo de queda e a temperatura da amostra durante a queda, como mostram as Equações (6.5) a (6.9).

$$\rho \frac{\pi}{6} D^3 C_p \frac{dT}{dt} = \pi D^2 \varepsilon \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) \quad (6.5)$$

$$\frac{dT}{(T^4 - T_0^4)} = \frac{6\varepsilon\sigma_{SB}}{\rho DC_p} dt \quad (6.6)$$

$$\int \frac{dT}{(T^4 - T_0^4)} = \int \frac{6\varepsilon\sigma_{SB}}{\rho DC_p} dt \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{4T_0^3} \left[2\tan^{-1} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{T + T_0}{T - T_0} \right) \right] = \frac{6\varepsilon\sigma_{SB}}{\rho DC_p} t \quad (6.8)$$

$$t = \frac{\rho DC_p}{24\varepsilon\sigma_{SB}T_0^3} \left[2\tan^{-1} \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{T + T_0}{T - T_0} \right) \right] + constante \quad (6.9)$$

A Equação (6.9) é mesma obtida por GE et al. (2004).

A Figura 6.10 mostra o gráfico da temperatura da esfera em função do tempo de queda para a liga eutética $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p., ou $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % at., utilizando a Equação (6.9) e os parâmetros da Tabela 6.1.

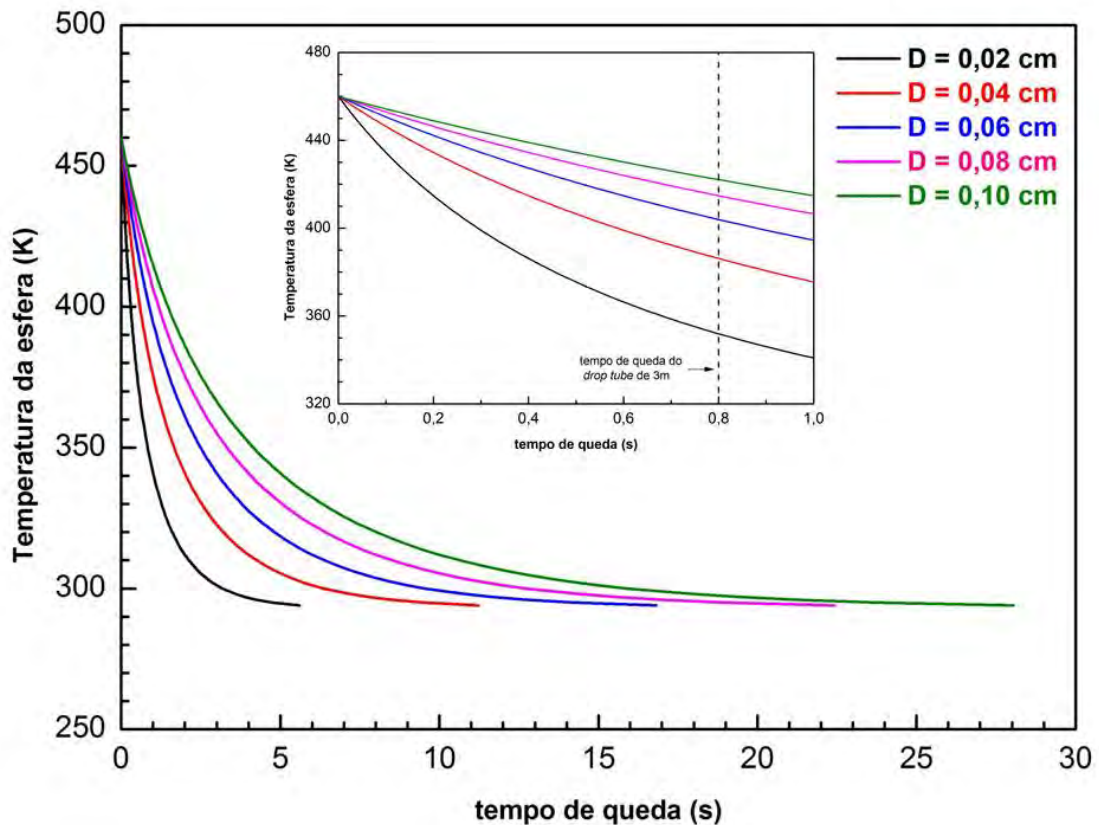


Figura 6.10 - Temperatura de esferas de PbSn eutético em função do tempo de queda em um *drop tube* de 3 m.

A dissipação de calor apenas por radiação para a liga eutética PbSn mostrou ineficaz, pois apenas gotículas com diâmetro menor que 0,2 cm se solidificariam durante a queda, o que se repetiu experimentalmente, já que não foram obtidas amostras solidificadas em vácuo.

Tabela 6.1 - Parâmetros da liga eutética PbSn para dissipação de calor por radiação (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENGEL, 2010).

| Parâmetro | Definição | Unidade | Valor |
|---------------|-------------------------------|---------------------|----------------|
| ρ | massa específica | $g.cm^{-3}$ | 8,42 |
| σ_{SB} | constante de Stefan-Boltzmann | $J.W.cm^{-2}$ | $5,67.10^{-8}$ |
| C_p | calor específico | $J.K^{-1}.mol^{-1}$ | 25,45 |
| ε | coeficiente de radiação | adimensional | 0,099 (456 K) |
| T_0 | temperatura ambiente | K | 293 |
| D | diâmetro da esfera | cm | 0,02 - 0,10 |

Nesta tese de doutoramento, considera-se que a transferência de calor das amostras solidificadas em queda livre ocorra por condução. A queda e a solidificação das gotas são modeladas com a seguinte abordagem:

- determinar a variação da velocidade da gota durante a queda;
- determinar a troca de calor convectivo em função da velocidade;
- determinar a fração solidificada em função da troca de calor;
- verificar se a gota se solidificaria num tempo total inferior ao tempo de queda.

Para esta análise admite-se que:

- queda livre ocorre em gravidade terrestre (1 g);
- 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.

Partindo da 2ª Lei de Newton (ALONSO; FINN, 1972), o balanço das forças atuando na gota (Figura 6.11) fornece:



Figura 6.11 - Balanço das forças atuando na gota durante a queda.

$$F = P - F_D, \quad (6.10)$$

onde:

$$F = m_g a = m_g \frac{dv}{dt} = \frac{\pi \rho_g D^3}{6} \frac{dv}{dt}, \quad (6.11)$$

$$P = m_g g = \frac{\pi \rho_g D^3}{6} g, \quad (6.12)$$

$$F_D = \frac{1}{2} \rho_{Ar} v^2 C_D A = \frac{\pi}{8} \rho_{Ar} v^2 D^2 C_D, \quad (6.13)$$

sendo que F é a força resultante; P é o peso; F_D é a força de arrasto; m_g é a massa da esfera; a é a aceleração da esfera; v é a velocidade da esfera; t é o tempo de queda; ρ_g é a massa específica da esfera; D é o diâmetro da esfera; g é a aceleração da gravidade; ρ_{Ar} é a massa específica do ar; C_D é o coeficiente de arrasto; e A a área da esfera.

Substituindo as Equações (6.11), (6.12) e (6.13) na Equação (6.10), tem-se:

$$\Delta v = \left[g - \frac{3 \rho_{Ar} v^2 C_D}{4 \rho_g D} \right] \Delta t. \quad (6.14)$$

Como $v^2 = \frac{Re^2 \nu_{Ar}^2}{D^2}$, onde Re é o número de Reynolds (Apêndice B) e ν_{Ar} é a viscosidade cinemática do ar, substituindo na Equação (6.14), obtém-se a relação da variação da velocidade em função do número de Reynolds:

$$\Delta v = \left[g - \frac{3 \rho_{Ar} \nu_{Ar}^2 C_D Re^2}{4 \rho_g D^3} \right] \Delta t. \quad (6.15)$$

Morrison (2010) determina uma função $C_D = C_D(Re)$ (Equação (6.16)) para o intervalo $0,01 < Re < 10^7$ por meio de um ajuste de curva obteve-se a Equação (6.17) que é válida para o intervalo $0,01 < Re < 1000$, como mostra a Figura 6.12:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{2,6 \left(\frac{Re}{5,0} \right)}{1 + \left(\frac{Re}{5,0} \right)^{1,52}} + \frac{0,411 \left(\frac{Re}{263000} \right)^{-7,94}}{1 + \left(\frac{Re}{263000} \right)^{-8,00}} + \left(\frac{Re^{0,80}}{461000} \right), \quad (6.16)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{2,6 \left(\frac{Re}{5,0} \right)}{1 + \left(\frac{Re}{5,0} \right)^{1,52}}. \quad (6.17)$$

A Equação (6.17) pode ser multiplicada por Re^2 para eliminar o problema da divisão por zero na resolução. Substituindo $Re = \frac{vD}{\nu_{Ar}}$, tem-se:

$$C_D Re^2 = 24Re + \frac{0,52Re^3}{1 + \left(\frac{Re}{5,0} \right)^{1,52}}. \quad (6.18)$$

Conhecendo-se a v_0 da gotícula e substituindo a Equação (6.18) na Equação (6.15), pode-se resolver numericamente a equação para a obter a velocidade em função do tempo.

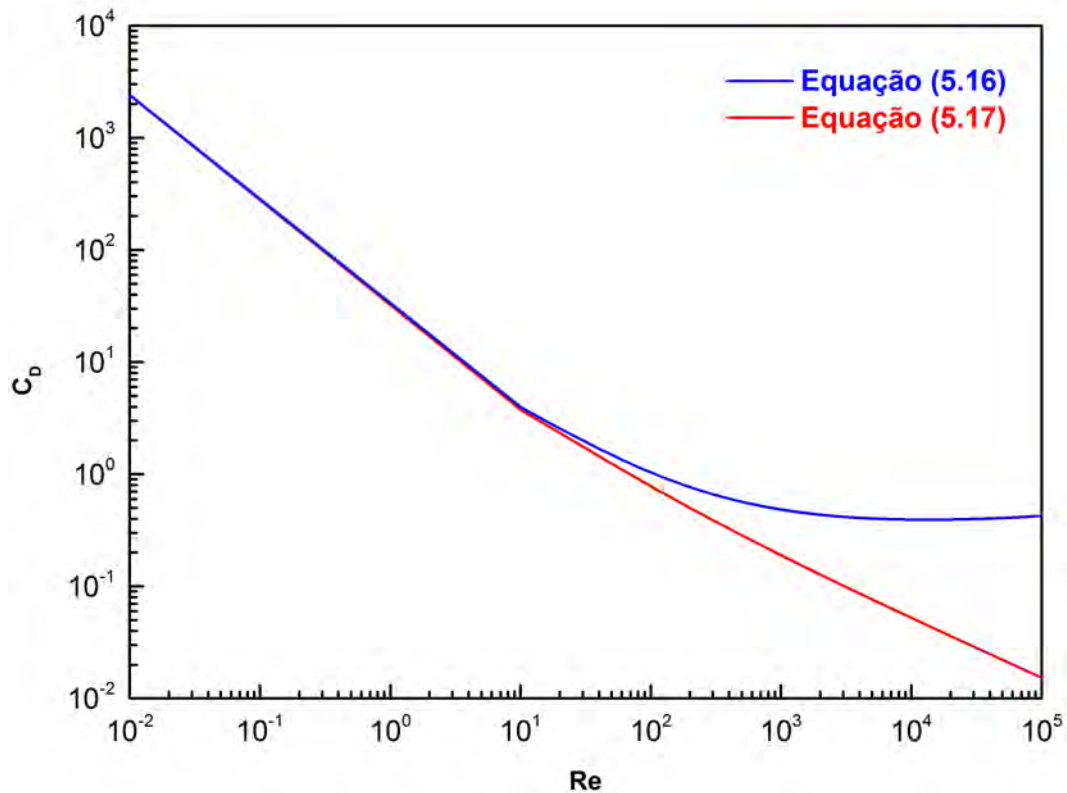


Figura 6.12 - Coeficiente de arrasto (C_D) em função do número de Reynolds (Re).

A convecção térmica é descrita pela lei do resfriamento de Newton (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010), a qual estabelece que a taxa de perda de calor de um corpo é proporcional à diferença nas temperaturas entre o corpo e seus arredores. A taxa de transferência de calor convectiva é dada na forma da equação diferencial:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = hA(T - T_0), \quad (6.19)$$

onde \dot{Q} é a taxa de transferência de calor, h é o coeficiente de transferência térmica, A é a área de superfície pela qual o calor está sendo transferido, T_0 é a temperatura da superfície da esfera e T é a temperatura do ambiente. É sabido que $A(T - T_0)$ é constante e h e A são dados por: $h = \frac{k_{Ar}Nu}{D}$ e $A = \pi D^2$ sendo que, k_{Ar} é a condutividade térmica do ar e D o diâmetro da gota. Substituindo na Equação (6.19), tem-se:

$$\frac{dQ}{dt} = \pi k_{Ar} Nu D (T - T_0). \quad (6.20)$$

O número de Nusselt (Nu) (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010) é dado por:

$$Nu = 2 + Pr^{0,4} (0,4 Re^{\frac{1}{2}} + 0,06 Re^{\frac{2}{3}}), \quad (6.21)$$

sendo que Pr é o número de Prandt ($Pr = \frac{C_{pAr} \mu_{Ar}}{k}$); e Re é o número de Reynolds ($Re = \frac{vD}{\nu_{Ar}}$). Substituindo a Equação (6.21) em (6.20), tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} = \pi k_{Ar} D (T - T_0) & \left\{ 2 + \left(\frac{C_{pAr} \mu_{Ar}}{k} \right)^{0,4} \left[0,4 \left(\frac{D}{\nu_{Ar}} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \right. \right. \\ & \left. \left. + 0,06 \left(\frac{D}{\nu_{Ar}} \right)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

onde C_p é o calor específico do ar, μ_{Ar} é a viscosidade dinâmica do ar, ν_{Ar} é a viscosidade cinemática do ar e v é a velocidade em função do tempo. A Equação (6.22) é resolvida numericamente posteriormente.

Como ocorre a mudança de fase, líquido para sólido, a quantidade de calor é dada por (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010):

$$Q = \dot{m} \Delta H = m f_S \Delta H = \frac{\pi}{6} \rho_g D^3 f_S \Delta H, \quad (6.23)$$

onde \dot{m} é a massa solidificada em função do tempo, f_S é a fração solidificada da esfera; ΔH é a entalpia; m é a massa da esfera; ρ_g é a massa específica da esfera. A equação (6.23) pode ser reescrita como:

$$f_S = \frac{6Q}{\pi \rho_g D^3 \Delta H}. \quad (6.24)$$

Conhecendo-se a função da velocidade em função do tempo, substituindo na Equação (6.22) e resolvendo numericamente obtém-se o valor de Q . Substituindo Q na

Equação (6.24) e resolvendo obtém-se a fração solidificada da esfera em função do tempo de queda.

6.4 Procedimento experimental

6.4.1 Preparação da liga Pb-Sn eutética

Foi preparada uma carga de 20 gramas da liga $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % p., $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % at., eutética conforme descrito na seção 4.2.1. Posteriormente, a carga (Figura 6.13) foi retirada da ampola e armazenada em um ambiente limpo (caixa fechada, com atmosfera de nitrogênio).



Figura 6.13 - Liga de PbSn eutético dentro da ampola de quartzo.

6.4.2 Obtenção das amostras no tubo de queda livre do LAS/INPE

Neste trabalho, foi utilizado o *drop tube* do LAS / CTE - INPE (AN et al., 2007; TOLEDO, 2009), foi utilizado neste trabalho para processar as amostras da liga eutética $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % em peso, $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % atômica. O tubo possui comprimento de 3,0 m e diâmetro de 80 mm, e proporciona um tempo de aproximadamente 1 s de queda livre. No interior do forno, foi utilizada uma ampola de quartzo de 9x7 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento com diâmetro do furo de aproximadamente 250 μm (Figura 6.14).

Para obtenção das amostras, uma carga de aproximadamente 1,0 g da liga foi colocada na ampola de quartzo a qual foi fixada no forno do *drop tube*. Após o tubo ser fechado, ele foi evacuado à pressão de 5,3 Pa ($\approx 4.10^{-2}$ Torr) e depois preenchido com 50,7 kPa ($\approx \frac{1}{2}$ atm) de nitrogênio para auxiliar na dissipação térmica das gotículas do material ejetado. O forno foi ligado e, após a estabilização da temperatura (≈ 220 °C), foi desligado, provocando uma queda da temperatura da amostra. Quando essa atingia temperaturas entre 180 - 185°C (temperaturas próximas à temperatura de fusão da liga) era liberado gás nitrogênio ($P \approx 7,5$ kPa $\approx \frac{3}{4}$ bar) na extremidade superior da ampola de quartzo para provocar uma diferença de pressão

que ocasionava a queda da carga, na forma de gotículas aproximadamente esféricas (Figura 6.15), no coletor do tubo.

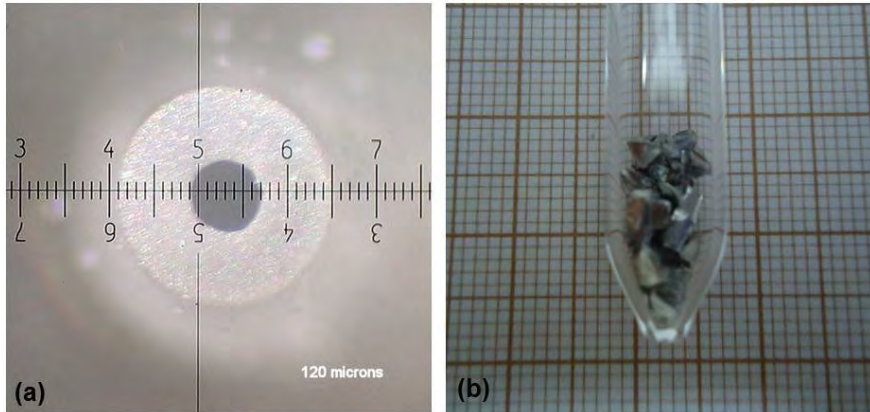


Figura 6.14 - (a) Detalhe do diâmetro do furo de uma ampola; (b) ampola com carga.

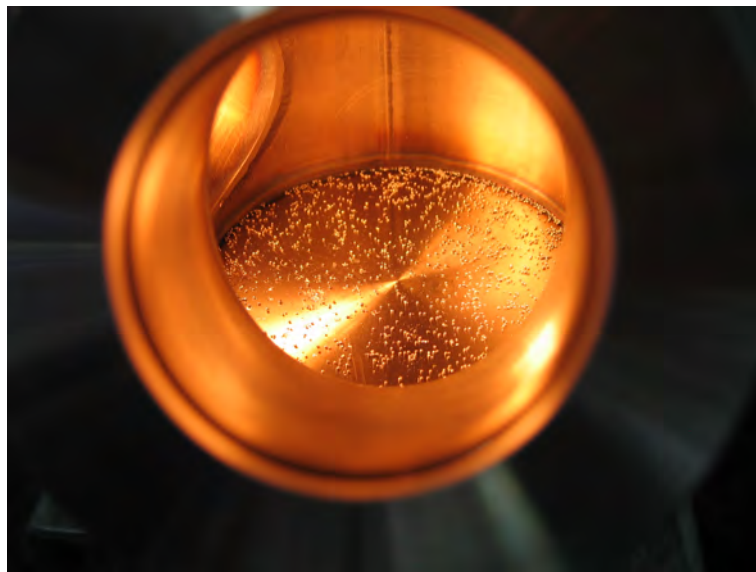


Figura 6.15 - Amostras no coletor do *drop tube* após a queda em microgravidade.

Uma vez estabelecidas as condições para se realizar o experimento, garantindo com isso sua reprodutibilidade, foram realizadas várias quedas e realizou-se uma análise granulométrica (granulometria) nas amostras obtidas (Figura 6.16), para determinar faixas pré-estabelecidas do diâmetro das gotículas. Por meio de percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise, pode-se

traçar o histograma mostrado na Figura 6.17.

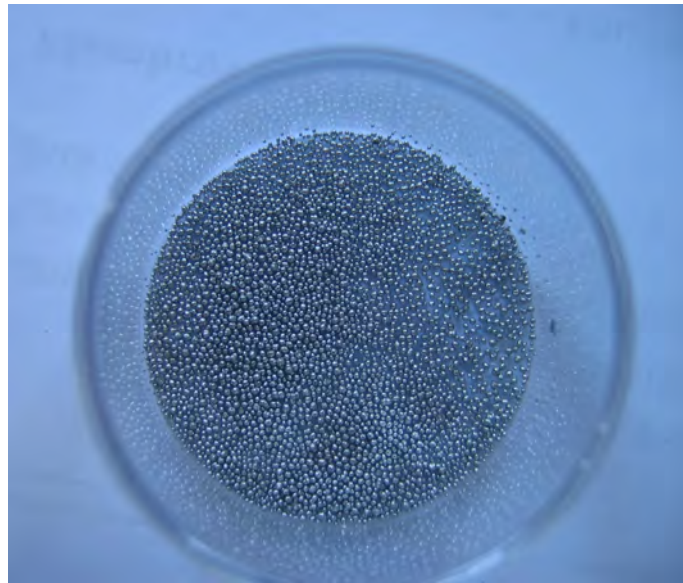


Figura 6.16 - Amostras coletadas após queda em microgravidade.

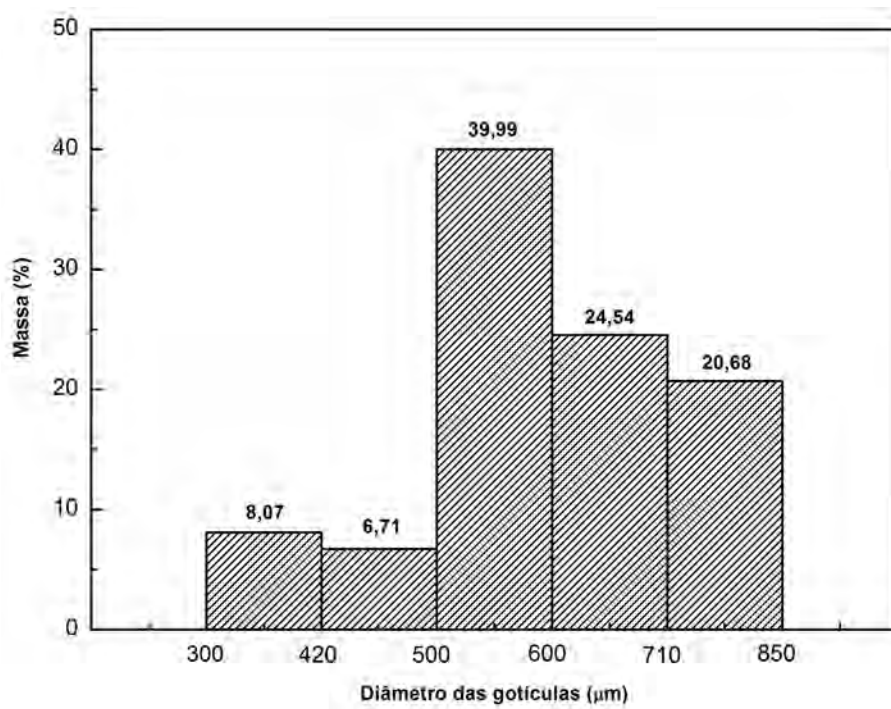


Figura 6.17 - Análise granulométrica das gotículas obtidas no *drop tube*.
Fonte: Adaptado de Toledo et al. (2012).

6.4.3 Filmagem em alta velocidade

O tubo de queda livre dedicado a filmagem do LAS/INPE, foi utilizado neste trabalho para processar as amostras da liga eutética $Pb_{38,1}Sn_{61,9}$ % em peso, $Pb_{25,4}Sn_{74,1}$ % atômica. Para obtenção das amostras, foi colocada uma carga de aproximadamente 1,0 g da liga na ampola de quartzo e esta foi fixada no forno do simulador. Após o tubo ser fixado, o forno foi ligado e, desligado após a estabilização da temperatura (≈ 220 °C), provocando uma queda da temperatura da amostra. Quando se atingiam temperaturas entre 180 - 185 °C (temperaturas próximas à temperatura de fusão da liga) a câmera foi ligada e provocou-se uma diferença de pressão na extremidade superior da ampola de quartzo, com o auxílio de uma pera, que ocasionou a queda da carga.

Neste trabalho encontrou-se grande dificuldade para a filmagem do experimento, com em relação à iluminação e à escolha da melhor lente. Ao fim de vários testes, optou-se por uma lente COSMICAR/PENTAX TV Lens de 16 mm - 1:1,4 com dois anéis extensores. A iluminação foi realizada com duas luminárias com lâmpadas fluorescentes de 20 W.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Solidificação direcional convencional e inversa

7.1.1 Análises por densimetria

A análise por densimetria constituiu-se de realizar os procedimentos descritos no Apêndice A (determinação da densidade pelo método de Arquimedes) para se obter o perfil de densidade em função da fração solidificada para cada uma das amostras solidificadas (amostra padrão, solidificação convencional e solidificação inversa) da liga eutética PbSn.

Utilizou-se uma máquina de corte Buehler ISOMET Low-Speed Saw modelo 11-1180-16, para cortar as amostras solidificadas da liga em fatias; e uma balança analítica QUIMIS Q500L-210C, para se efetuar as pesagens das amostras. O líquido utilizado no experimento foi o tetracloreto de carbono (CCl_4) com densidade de $1,592781 \text{ g/cm}^3$ (determinada com o auxílio de um picnômetro).

A Figura 7.1, mostra o perfil de densidade da liga, para cada técnica de solidificação utilizada, conforme descrição do capítulo 4, em função da fração solidificada, e o valor de densidade da liga encontrado na literatura, $\rho_{PbSn_{eut.}} = 8,420 \text{ g/cm}^3$ (CALLISTER, 1999).

Observa-se na Figura 7.1 que os valores de densidade variam nos primeiros 30 % em peso das amostras solidificadas pelas técnicas convencional e inversa. Na solidificação convencional, o acúmulo de soluto (chumbo), ocasionado pelo gradiente de densidade (convecção natural) dos componentes constituintes da liga, na parte inferior da amostra ocasiona um perfil decrescente dos valores de densidade no início da solidificação ($0 < \phi \leq 0,30$). Na solidificação inversa há um perfil crescente dos valores de densidade no início da solidificação, devido ao acúmulo de solvente (estanho) na parte superior da amostra.

Baseado nos resultados da Figura 7.1, obteve-se o perfil da composição (% at.) em função da fração solidificada, utilizando-se a equação (A.4) do Apêndice A. As Figuras 7.2 e 7.3 mostram a variação do conteúdo de estanho e de chumbo, respectivamente, comparado à composição esperada pela literatura consultada.

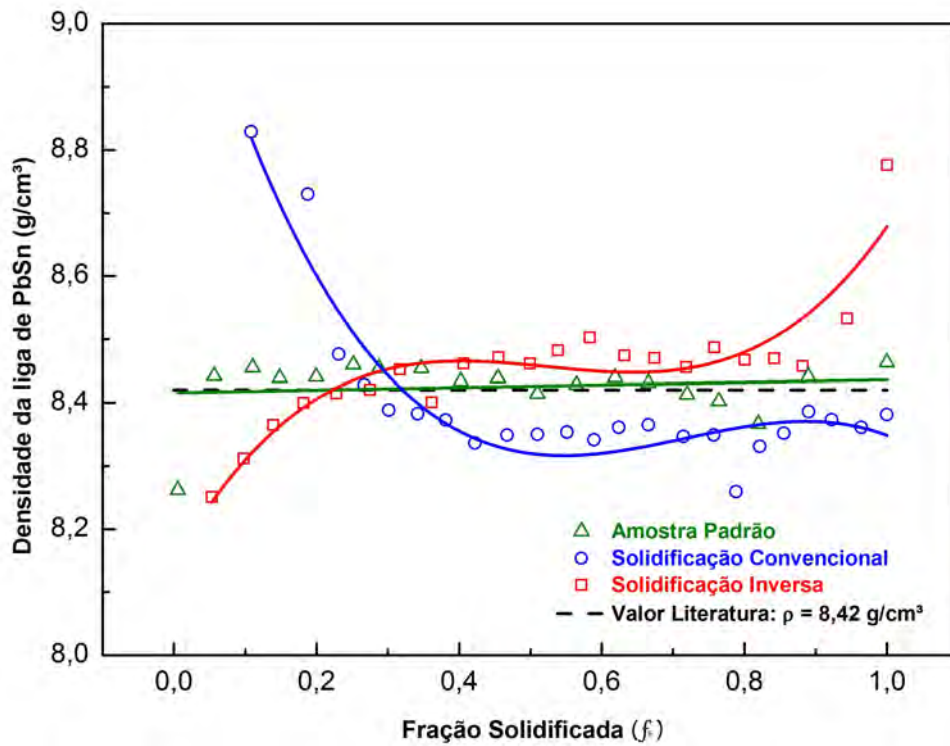


Figura 7.1 - Perfis de densidade da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

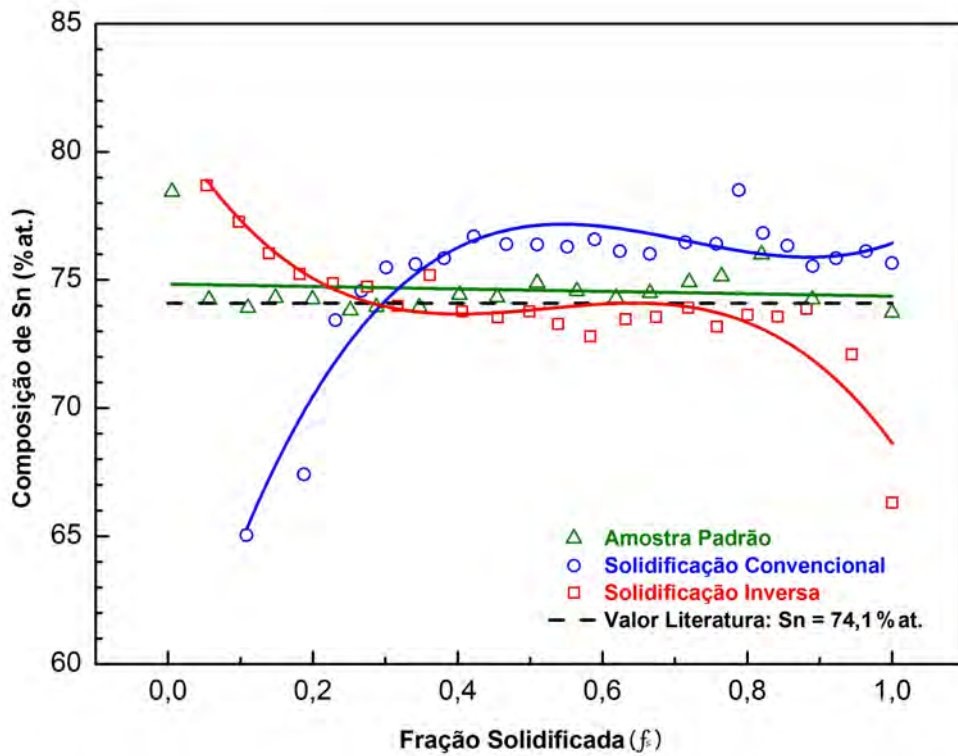


Figura 7.2 - Perfis de composição do estanho na liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

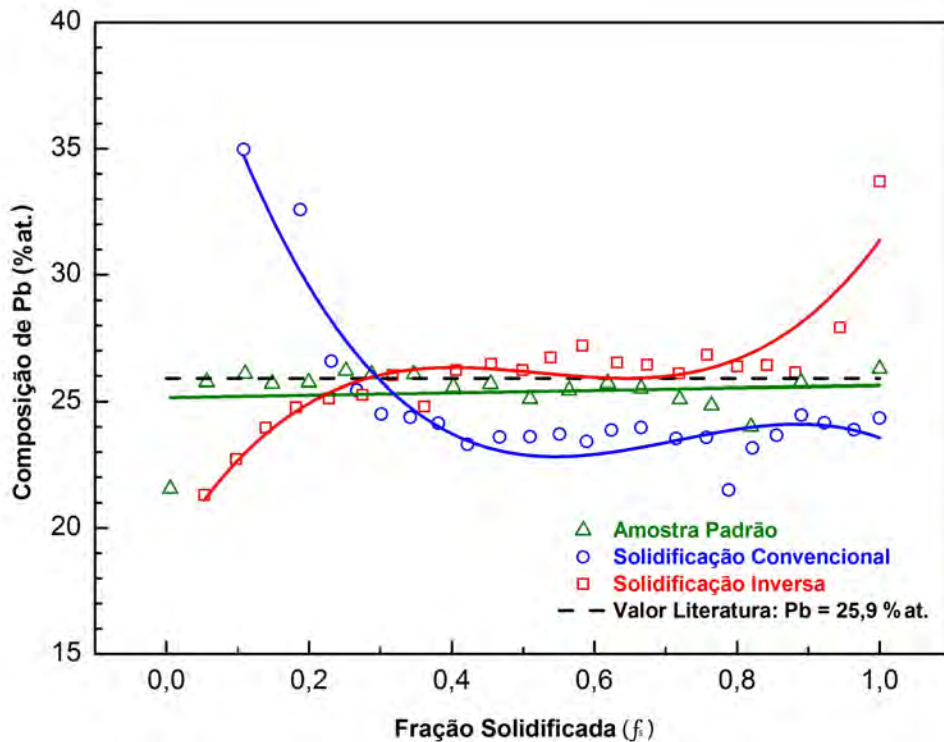


Figura 7.3 - Perfis de composição do chumbo na liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

As Figuras 7.2 e 7.3 confirmam a variação de soluto (chumbo) e solvente (estanho) no início da solidificação ($0 < \phi \leq 0,30$), devido à convecção natural, ocasionada pelos gradientes de densidade. Observa-se também, que na solidificação inversa a amostra se estabilizou com composição mais próxima do valor da literatura no restante da solidificação ($0,30 < \phi < 1$), havendo um nítido decréscimo de estanho e/ou acúmulo de chumbo na última porção a solidificar-se, mantendo o equilíbrio da concentração da liga.

7.1.2 Análises microestruturais

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), neste trabalho, foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no LAS/INPE. As imagens por MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm nos dois tipos de medida.

As Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 apresentam as imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras solidificadas pela técnica de solidificação direcional vertical convencional. Observa-se a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma

fase α rica em chumbo (tonalidade de cinza clara) e outra fase β rica em estanho (cinza escura). Na Figura 7.4, observa-se que ocorre a formação de dendritas da fase α (fase rica em chumbo) na primeira metade da amostra ($\phi < 0,50$).

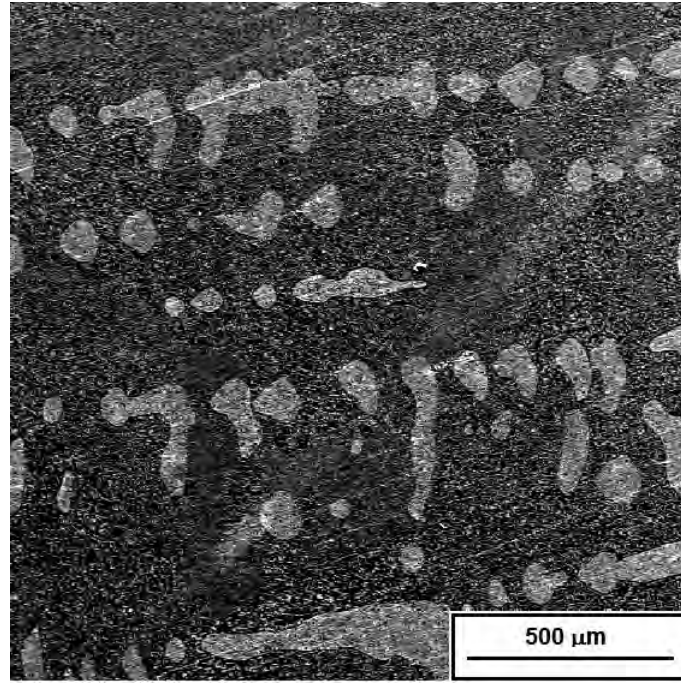


Figura 7.4 - Imagem obtida por MEV do início da amostra ($\phi < 0,50$), cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica convencional.

Na Figura 7.4, imagem MEV (com ampliação de 75x - corte longitudinal), é possível se observar nitidamente a estrutura dendrítica (uma palavra de origem grega que significa árvore) da fase α (fase rica em chumbo) na primeira metade da amostra solidificada. A Figura 7.5, imagem MEV (com ampliação de 2000x - corte longitudinal), apresenta a estrutura dendrítica (parcialmente) + eutética irregular no intervalo de $0 < \phi < 0,50$ e estrutura eutética lamelar (placas paralelas e alternadas das duas fases sólidas que compõem o eutético) no intervalo de $0,50 < \phi < 1$.

Na Figura 7.6 (b), imagem MEV com ampliação de 2000x - corte radial, é possível se ver a estrutura dendrítica (parcialmente) + eutética irregular no intervalo de $0 < \phi < 0,20$, estrutura irregular no intervalo de $0,20 < \phi < 0,30$ e estrutura lamelar no intervalo de $0,30 < \phi < 1$.

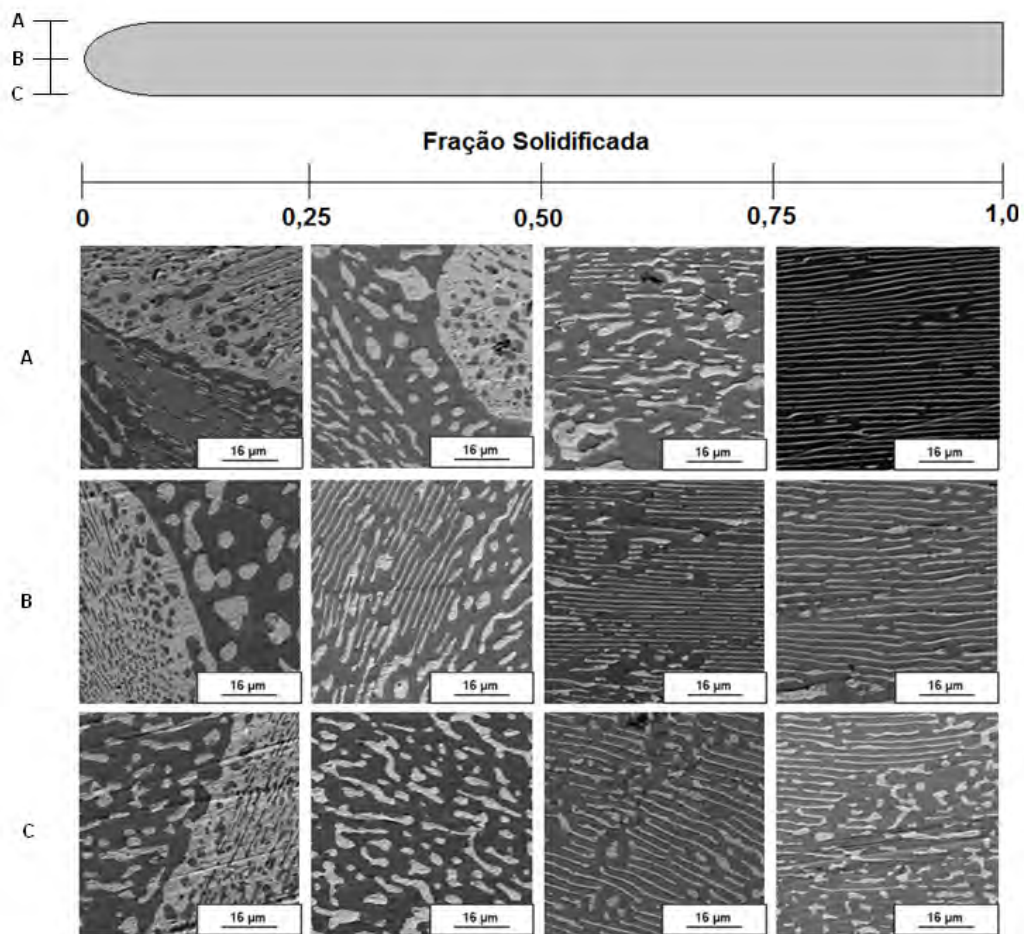


Figura 7.5 - Imagens obtidas por MEV da amostra, cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica convencional.

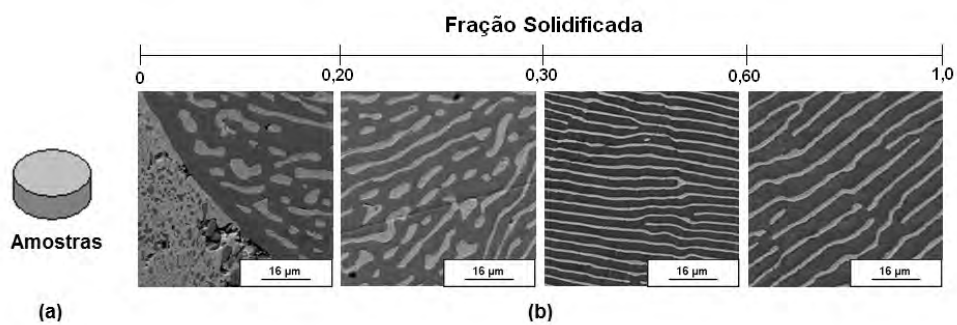


Figura 7.6 - (a) Formato da amostra (corte radial); (b) Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas pela técnica convencional.

As Figuras 7.7 e 7.8 apresentam as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados das amostras solidificadas pela técnica de solidificação direcional vertical inversa. Observam-se nelas a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma fase α rica em chumbo (tonalidade de cinza clara) e outra fase β rica em estanho (cinza escura).

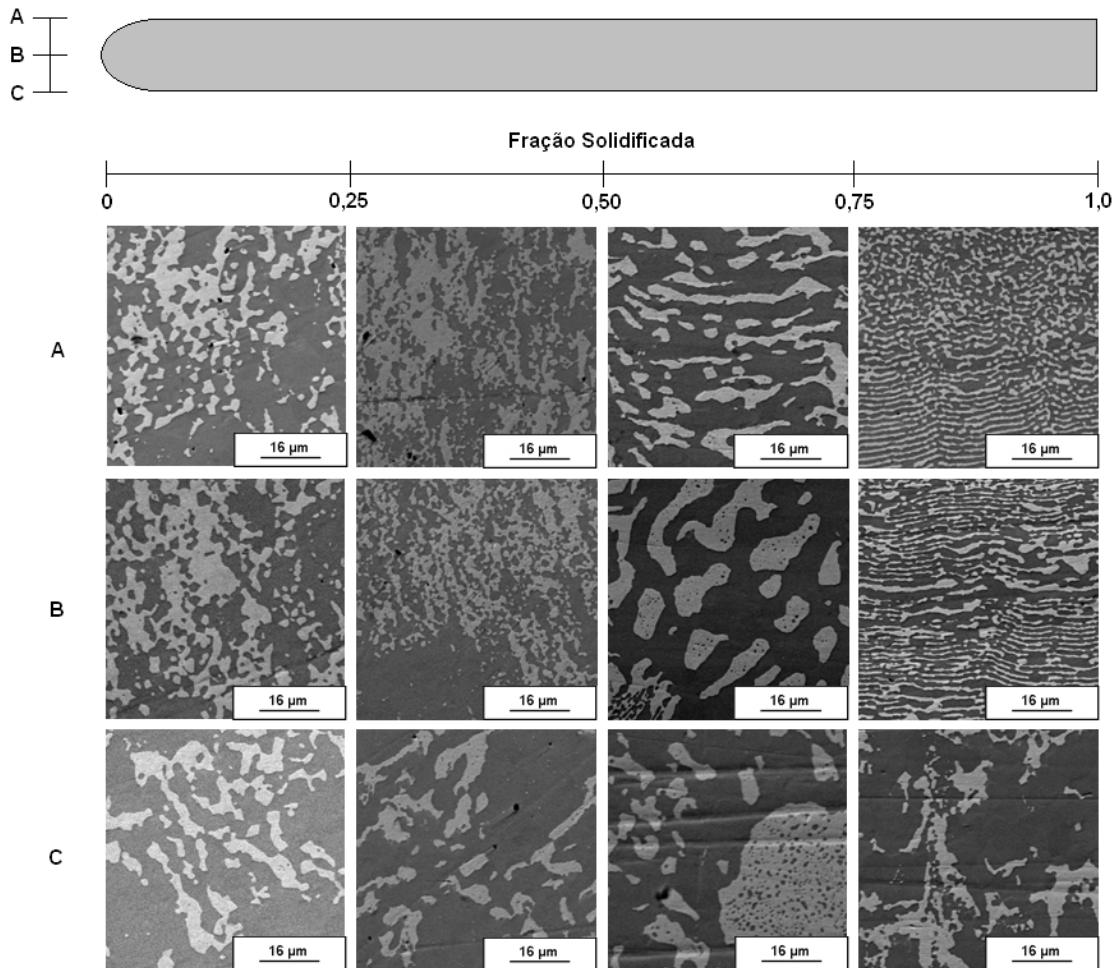


Figura 7.7 - Imagens obtidas por MEV da amostra, cortada longitudinalmente, da liga PbSn solidificada pela técnica inversa.

Pode-se observar nas imagens de MEV que na solidificação convencional a distribuição das fases na amostra não é homogênea em toda sua extensão, apresentando regiões com microestruturas eutéticas irregulares mais dendríticas ($0 < \phi < 0,50$) e regiões com microestruturas eutéticas regulares, lamelas ($0,50 < \phi \leq 1$), quando analisada no sentido longitudinal. No sentido radial, aparecem regiões com microestruturas eutéticas irregulares mais dendríticas ($0 < \phi < 0,20$), eutética irregu-

lar ($0,20 < \phi < 0,30$) e regiões com microestruturas eutéticas regulares, lamelas ($0,30 < \phi \leq 1$). Na solidificação inversa a amostra apresenta uma microestrutura eutética irregular ao longo de toda sua extensão, em ambos os sentidos analisados, não mostrando diferenças estruturais ao longo de sua totalidade.

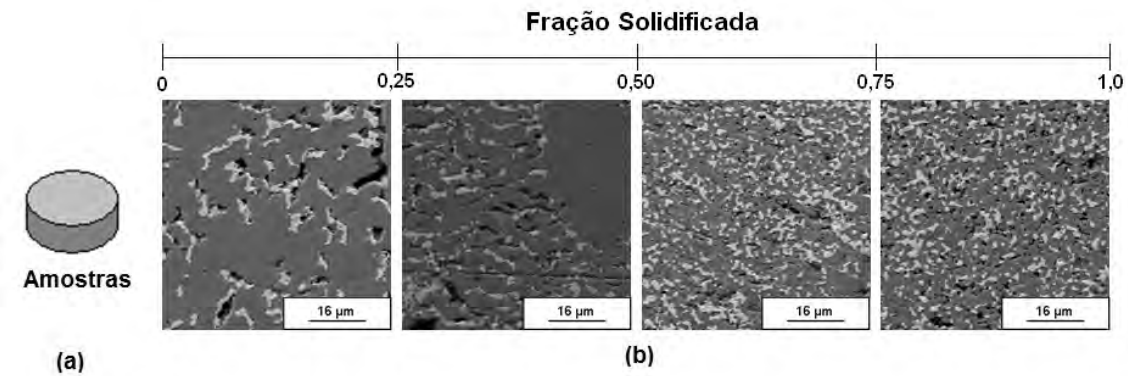


Figura 7.8 - (a) Formato da amostra (corte radial); (b) Imagens obtidas por MEV das amostras das ligas PbSn solidificadas pela técnica inversa.

Os resultados obtidos pelas análises densimétricas e microestruturais condizem com a teoria de Verhoeven et al. (1986), que prevê que para ligas com o soluto mais pesado que o solvente (caso da liga eutética de PbSn), na solidificação direcional vertical convencional a interface sólido-líquido é instável (devido a convecção solutal), o acúmulo de soluto (chumbo) à frente da interface ocasiona um super-resfriamento constitucional que altera a velocidade de crescimento da fase α rica em chumbo (HUNT, 1968; BURDEN; HUNT, 1974; KURZ; FISHER, 1979), o que acarreta o surgimento de dendritas e um perfil de composição variável ao longo da amostra. Por outro lado, na solidificação direcional vertical inversa, a interface sólido-líquido é estável (a convecção solutal e termal se anulam), o que inibe o surgimento de dendritas e resulta em um perfil de composição estável ao longo da amostra.

7.2 Foguete de sondagem

7.2.1 Análises por densimetria

A análise densimétrica da liga eutética PbSn constituiu-se em realizar os procedimentos descritos no Apêndice A.

A Figura 7.9 mostra o perfil de densidade da liga em função da fração solidificada, para os três métodos de solidificação utilizados: microgravidade no foguete VSB-30, e no laboratório, no mesmo forno, com tempos rápidos (iguais ao de μg , 6 min) e lentos (300 min). Assim como o valor de densidade da liga encontrado na literatura, $\rho_{PbSn_{eut.}} = 8,420 \text{ g/cm}^3$ (CALLISTER, 1999).

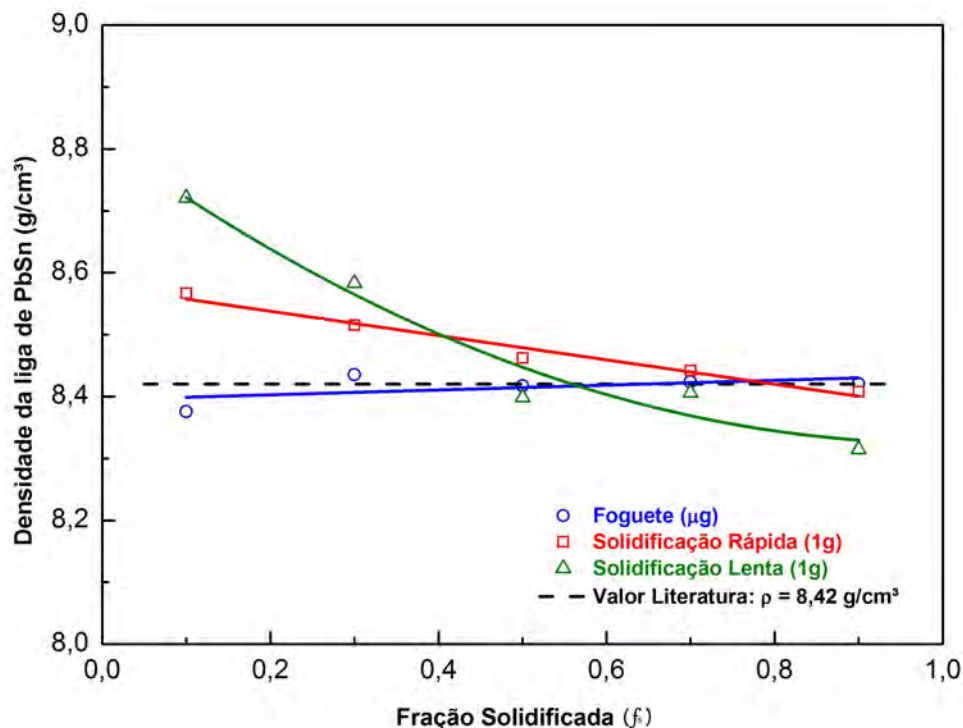


Figura 7.9 - Perfis de densidade da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

Observa-se, na Figura 7.9, que o perfil de densidade da amostra solidificada em microgravidade é constante ao longo de toda amostra, com $\bar{\rho} = 8,41 \text{ g/cm}^3$. Para, os perfis de densidade das amostras solidificadas em 1g de forma rápida e lenta apresentam um perfil decrescentes de densidade, com $\bar{\rho} = 8,48 \text{ g/cm}^3$ para solidificação rápida e $\bar{\rho} = 8,49 \text{ g/cm}^3$ para solidificação lenta. É visível que a solidificação rápida, que reproduz a do foguete, é a mais próxima da de microgravidade.

7.2.2 Análises microestruturais

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) neste trabalho foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, e EDS da marca BRUNKER, localizado no LAS/INPE. As medidas utilizaram os mesmos parâmetros mostrados na seção 7.1.2.

As Figuras 7.10, 7.11 e 7.12 apresentam as imagens obtidas por MEV de elétrons retro-espalhados das amostras solidificadas em microgravidade (fogueto de sondagem), e em gravidade terrestre (1 g): solidificação rápida (6 min) e solidificação lenta (300 min). Observa-se a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma fase α rica em chumbo (tonalidade de cinza clara) e outra fase β rica em estanho (cinza escura). Nas Figuras 7.11 e 7.12, observa-se que ocorre a formação de dendritas da fase α (fase rica em chumbo) no início da amostra ($\phi < 0,30$) e da fase β (fase rica em estanho) no fim da amostra ($\phi > 0,70$).

A análise das imagens obtidas por MEV mostra que a amostra solidificada em microgravidade apresenta uma microestrutura eutética regular complexa (alternando entre áreas com estrutura irregular, predominante nos extremos da amostra, e outras com estrutura regular lamelar) semelhantes em toda sua extensão, não ocorrendo a formação de estruturas dendríticas. Na solidificação em gravidade terrestre (1 g), ocorre a formação de estruturas dendríticas além da microestrutura eutética, em menor proporção na solidificação rápida, que foi realizada sob as mesmas condições da amostra solidificada em microgravidade (exceto pelo ambiente de gravidade reduzida) e em maior proporção na solidificação lenta.

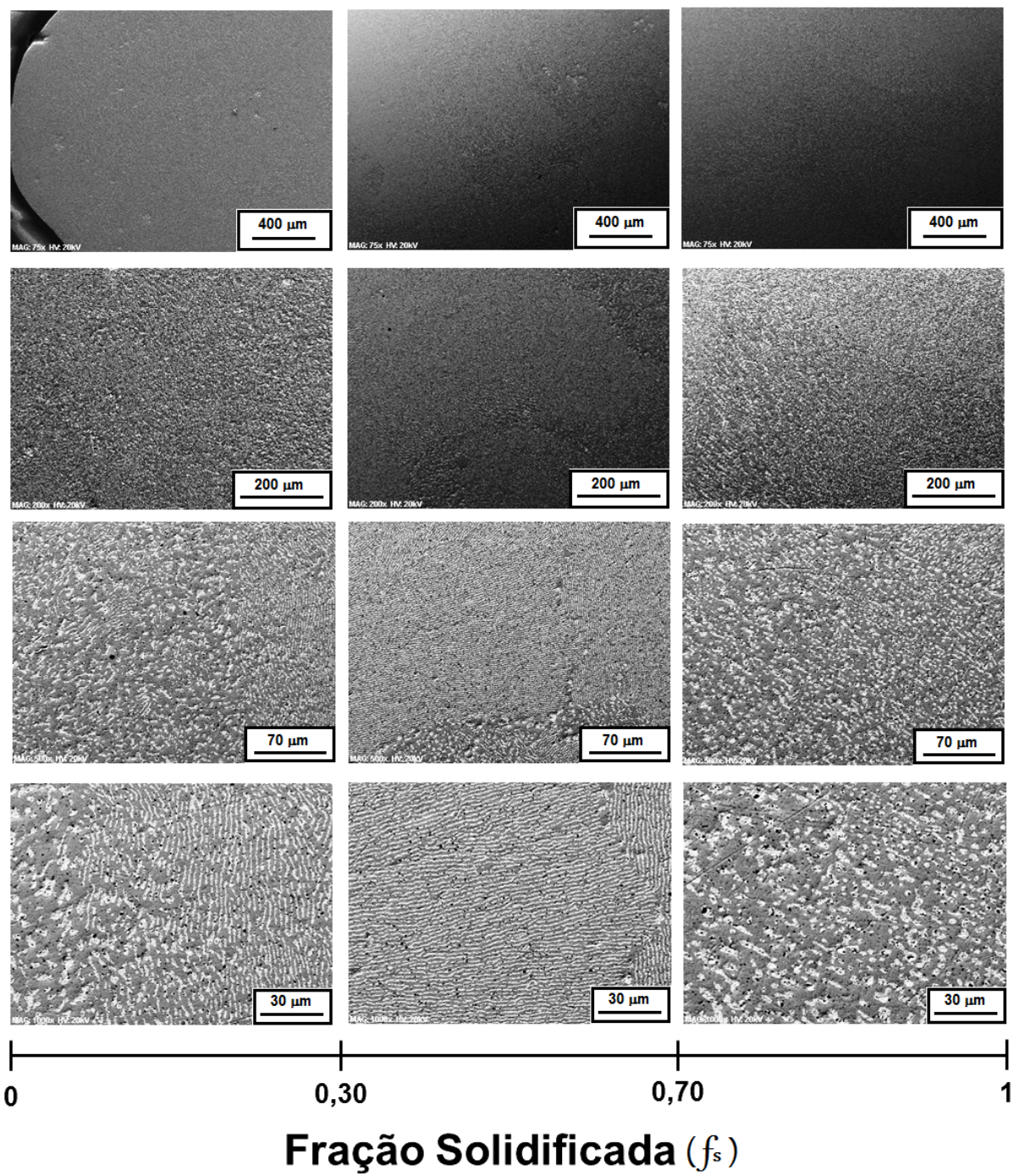


Figura 7.10 - Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em condições de microgravidade (fogete de sondagem, VSB-30).

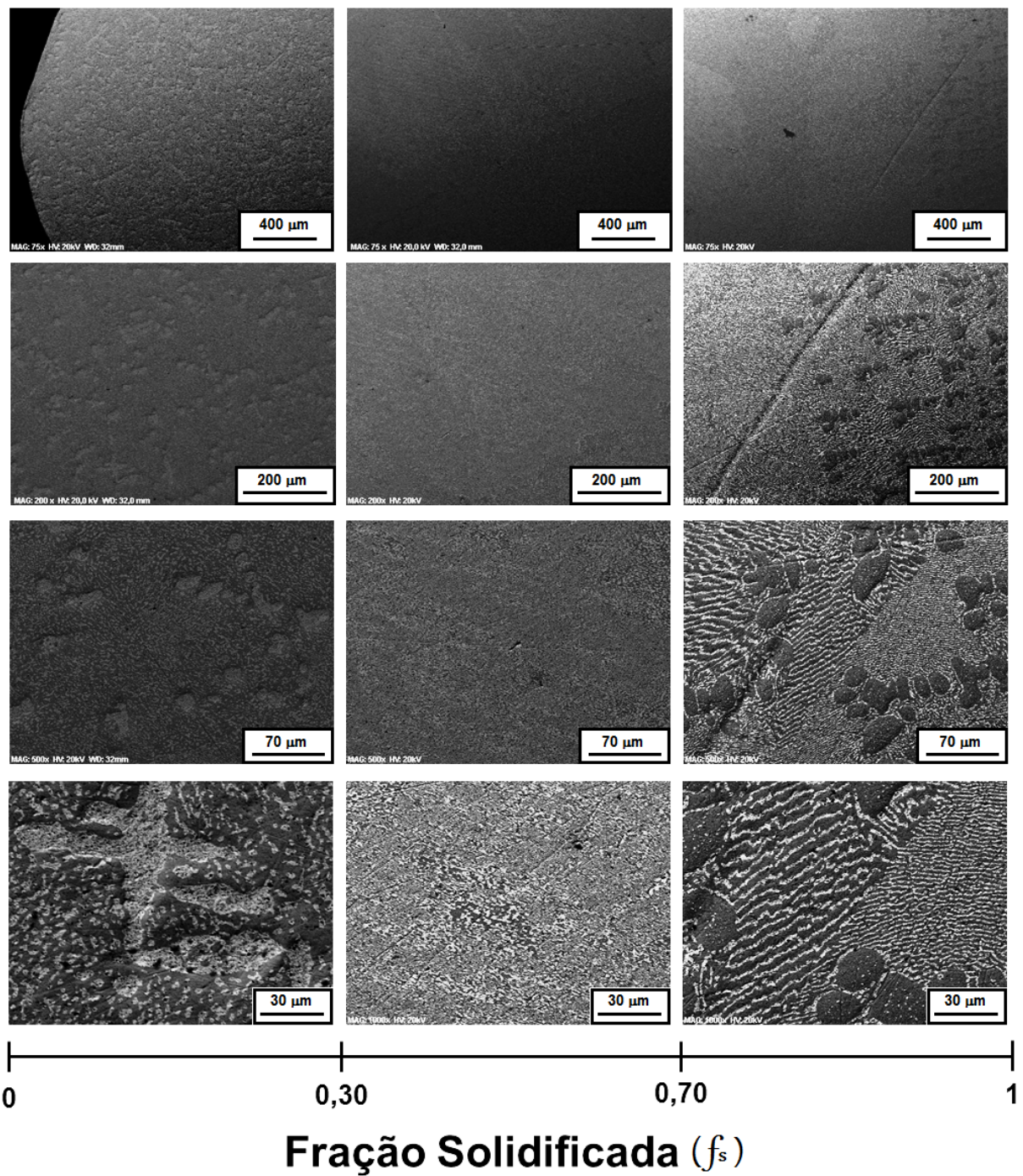


Figura 7.11 - Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em 1 g, solidificação rápida, emulando a de microgravidade.

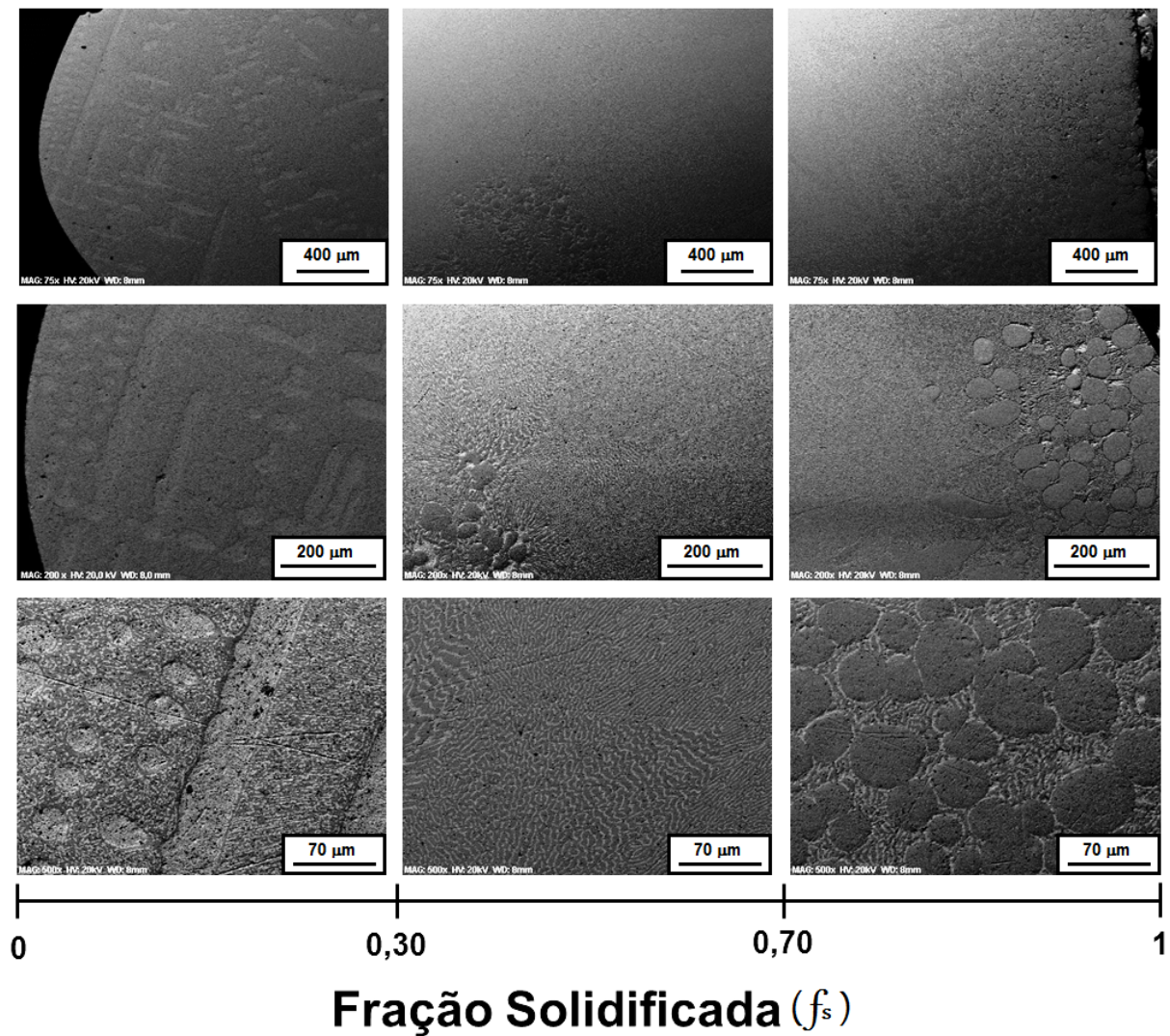


Figura 7.12 - Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbSn solidificadas em 1 g, solidificação lenta.

A Figura 7.13 apresenta o mapa de composição, obtidos por MEV, das microestruturas predominantes na amostra solidificada em microgravidade : estrutura eutética irregular na Figura 7.13 (a), com ampliação de 1000x; e estrutura eutética regular, do tipo lamelar, na Figura 7.13 (b), com ampliação de 5000x. A Figura 7.14 apresenta o mapa de composição, obtidos por MEV, das dendritas encontradas na amostra solidificada rapidamente em 1 g. Na Figura 7.14 (a), com ampliação de 1000x, mostra as dendritas da fase α (rica em chumbo); e a Figura 7.14 (b), com ampliação de 5000x, mostra as dendritas da fase β (rica em estanho), nota-se que as dendritas de β são menores que as dendritas de α .

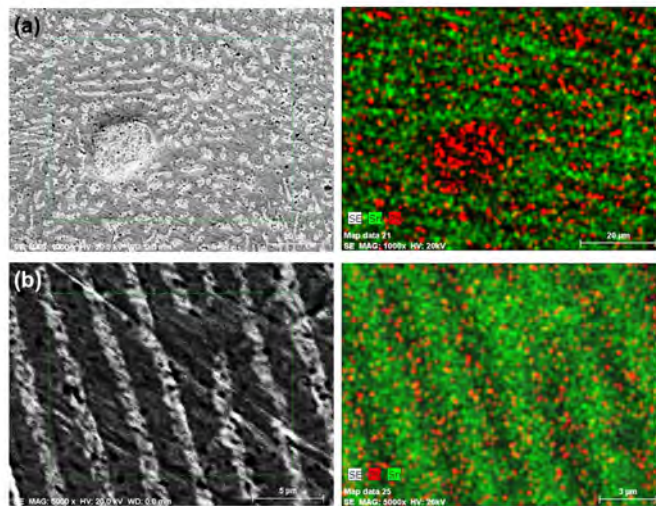


Figura 7.13 - Mapas de composição da microestrutura da amostra solidificada em micro-gravidade: (a) estrutura eutética irregular; e (b) estrutura eutética regular lamelar.

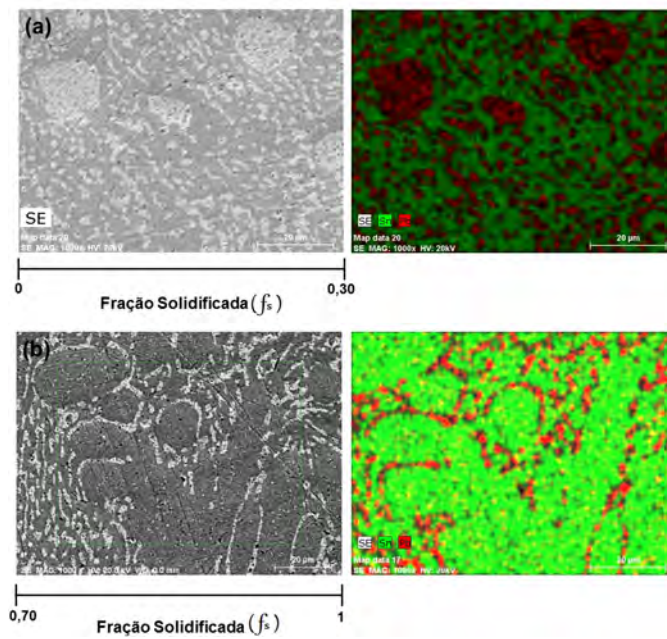


Figura 7.14 - Mapas de composição da microestrutura da amostra solidificada rapidamente em gravidade terrestre (1 g): (a) dendritas da fase α (rica em chumbo); e (b) dendritas da fase β (rica em estanho).

As Figuras 7.15 e 7.16 apresentam os perfis de composição dos elementos constituintes da liga eutética PbSn em função da fração solidificada pelas análises de EDX e densimetria (cálculos indiretos, a partir da equação (A.4) do Apêndice A, baseado nos resultados da Figura 7.9), das amostras solidificadas em gravidade terrestre (laboratório) de forma rápida (6 min) e lenta (300 min).

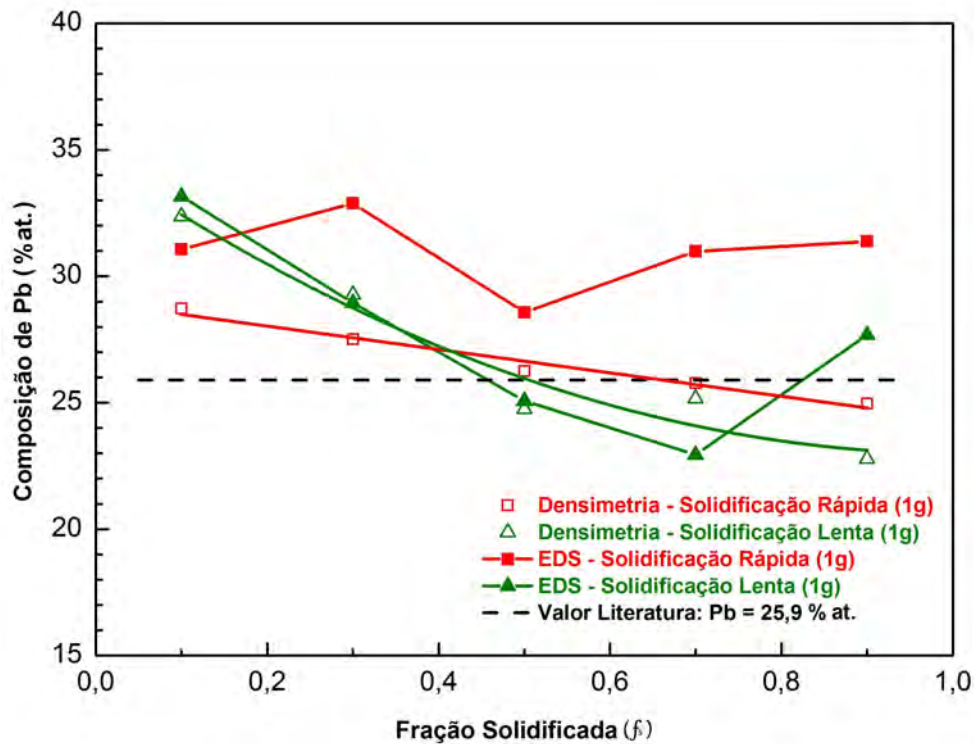


Figura 7.15 - Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

Observa-se, em ambas as análises, que há uma variação no perfil de composição dos elementos da liga, sendo que, uma curva decrescente caracteriza o perfil do chumbo e uma curva crescente o perfil do estanho. Porém, na solidificação lenta, essa variação é mais acentuada (brusca), enquanto que, na solidificação rápida, é mais discreta (quase que constante).

Observa-se também que, quanto maior o tempo de solidificação, maior é a instabilidade no perfil de composição e, conseqüentemente, maiores as regiões com estruturas dendríticas ao longo da amostra (Figuras 7.11 e 7.12).

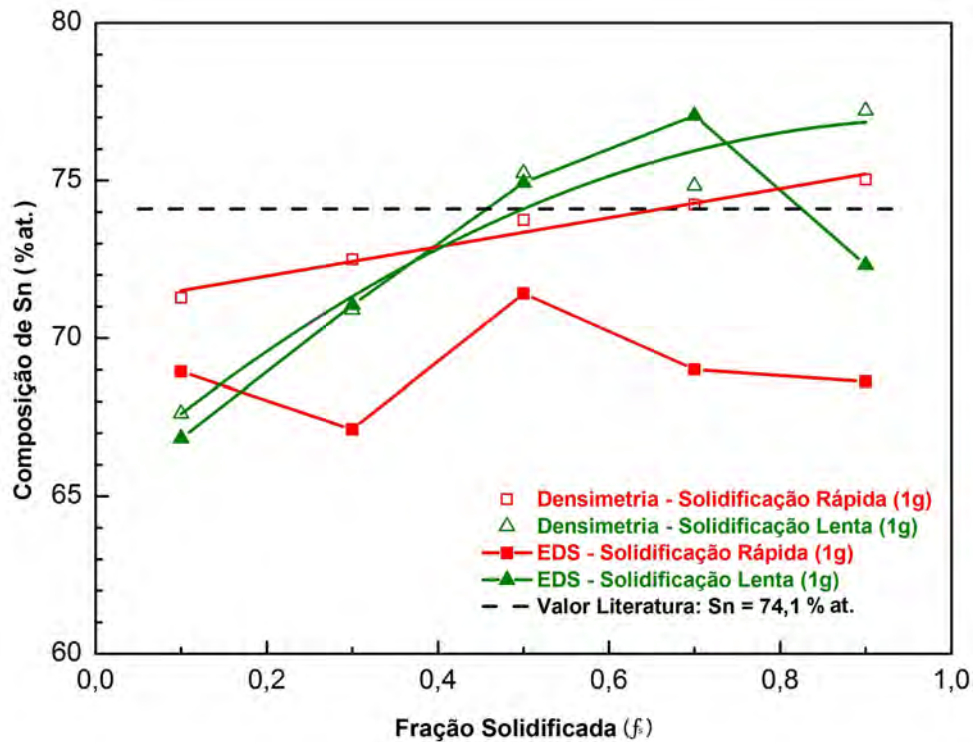


Figura 7.16 - Perfis de composição do estanho da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

As Figuras 7.17 e 7.18 apresentam os perfis de composição dos elementos constituintes da liga eutética PbSn em função da fração solidificada pelas análises de EDX e densimetria, das amostras solidificadas em microgravidade e gravidade terrestre de forma rápida (amostras solidificadas sob as mesmas condições exceto pelo ambiente de gravidade imposto).

Pela análise densimétrica, observa-se que os perfis de composição do chumbo e estanho são estáveis (praticamente constantes) na solidificação em microgravidade, e apresentam uma pequena variação na solidificação rápida (curva decrescente caracteriza o perfil do chumbo e uma curva crescente o perfil do estanho). Na análise por EDX não há diferença entre os perfis de composição das amostras solidificadas pelas duas técnicas (μg e $1 g$ - rápida), possivelmente porque a técnica analisa somente a superfície da amostra, e não seu volume como a técnica de densimetria.

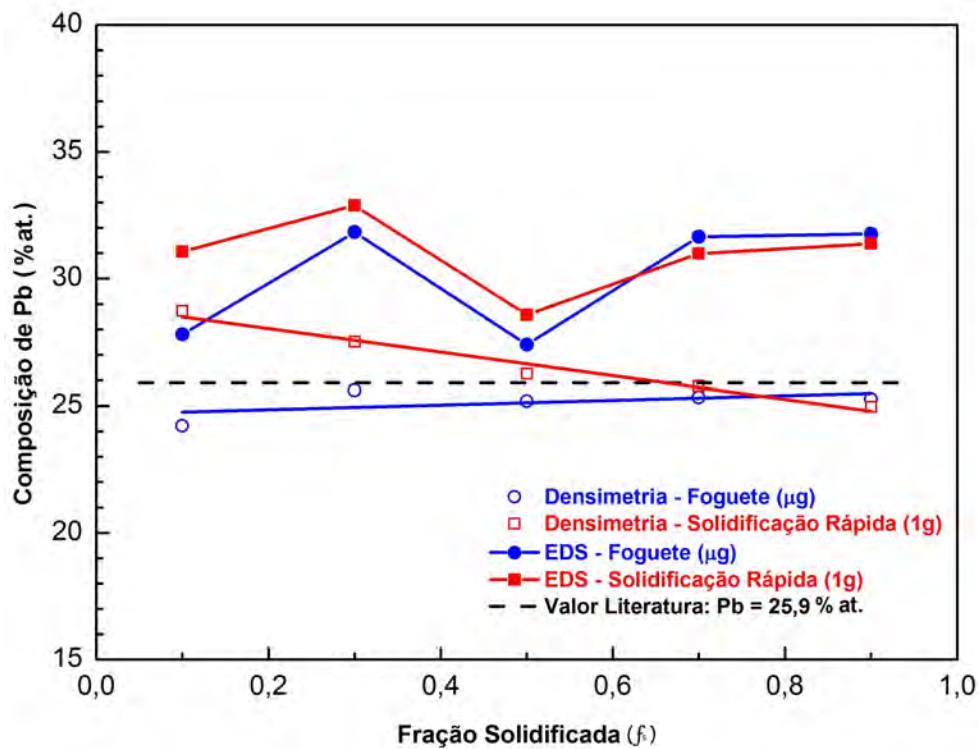


Figura 7.17 - Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

Os resultados são condizentes com a análise por MEV, uma vez que na amostra em μg não há variação no perfil de composição e, conseqüentemente, a microestrutura resultante é semelhante ao longo de toda a amostra, uma vez que, não há fluxos convectivos em ambientes de microgravidade. Na amostra em 1 g - rápida há uma variação no perfil de composição. O excesso de chumbo existente no início da amostra resultou na formação de dendritas da fase α (fase rica em chumbo) nessa região, assim como o excesso de estanho no final da amostra resulta na formação de dendritas da fase β (fase rica em estanho). Essa variação de composição é ocasionada pela convecção solutal, assim como na solidificação direcional vertical convencional.

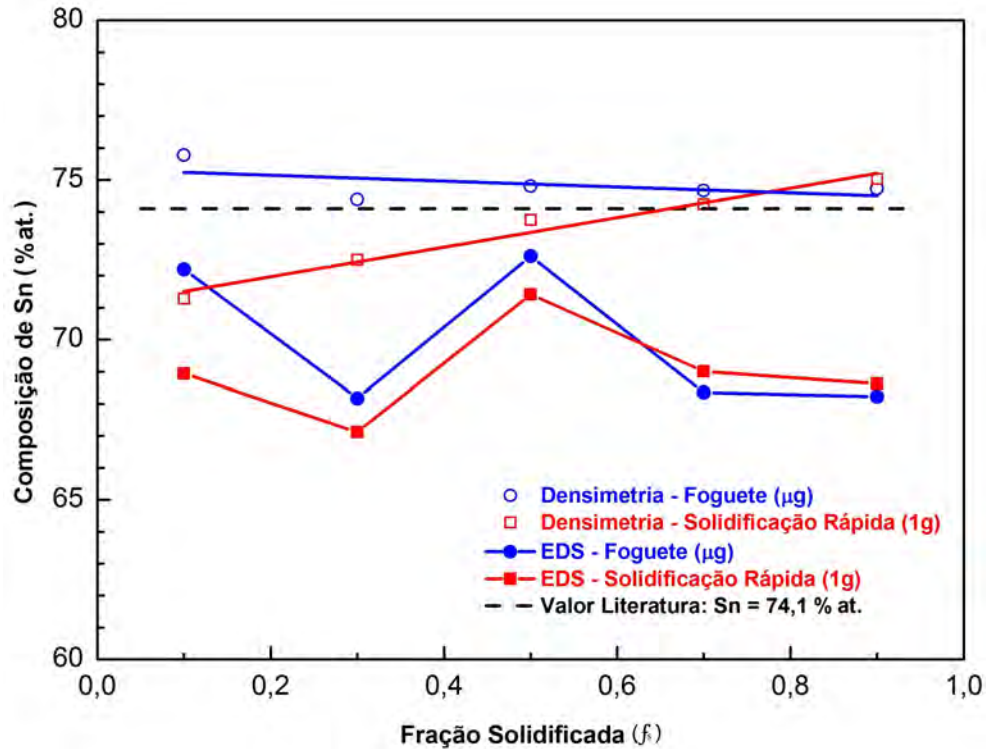


Figura 7.18 - Perfis de composição do estanho da liga eutética PbSn em função da fração solidificada.

7.2.3 Liga eutética de chumbo-telúrio (Pb-Te)

O minério de telureto de chumbo (altaite) é muito raro, sendo a maior parte deste composto semicondutor IV-VI produzida sinteticamente, a partir de chumbo e telúrio purificados (BANDEIRA, 1994; HWANG, 2000). Dentre suas características podem-se citar:

- estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), tendo um átomo de chumbo e um átomo de telúrio, separados pela metade da aresta do cubo unitário;
- apresenta facilidade de clivagem em planos paralelos ao (111);
- geralmente é crescido na direção [111], ou na [100];
- cresce, naturalmente, a partir de fontes estequiométricas, como filme do tipo n , independentemente da temperatura e tipo do substrato;
- apresenta banda de energia proibida estreita, no ponto L (o ponto L está localizado no centro da face hexagonal) da zona de Brillouin;

- possui condutividade térmica baixa ($0,0017 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, a 300 K), qualidade bastante desejada para aplicação como dispositivo termoeétrico.

O sistema Pb-Te (Figura 7.19), possui composição eutética $\text{Pb}_{16,6}\text{Te}_{83,4}$ % p. ou $\text{Pb}_{10,9}\text{Te}_{89,1}$ % at. a uma temperatura de $410,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

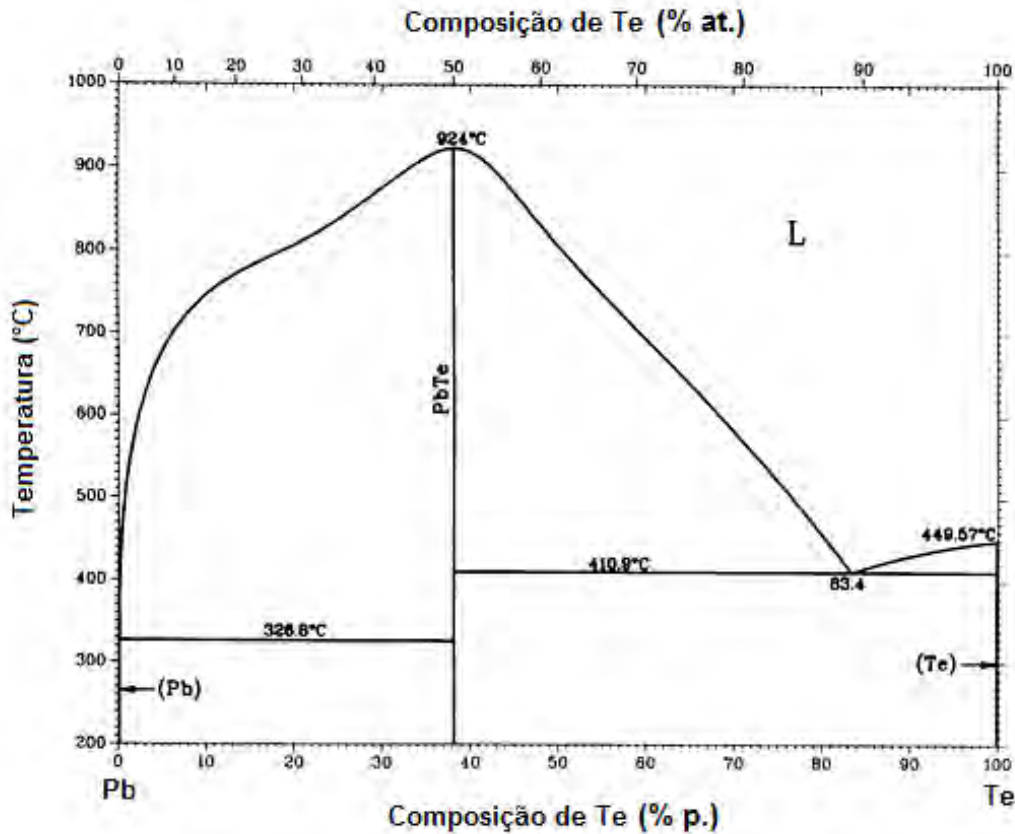


Figura 7.19 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Pb-Te.

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

Para se confirmar que o perfil de composição é estável (constante) em ligas eutéticas solidificadas em microgravidade, foi realizado uma análise da liga de PbTe eutética, nas amostras: solidificada no foguete VSB-30 junto com a de PbSn eutético, e solidificada rapidamente em laboratório sob as mesmas condições.

As análises das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, e EDS da marca BRUNKER, localizado no LAS/INPE. As medidas utilizaram os mesmos parâmetros mostrados na secção 7.1.2.

As Figuras 7.20 e 7.21 apresentam as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados das amostras solidificadas em microgravidade (fogueto de sondagem), e em gravidade terrestre (1 g), solidificação rápida (6 min). Observa-se a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma fase $Pb_{50}Te_{50}$ % at. (tonalidade de cinza clara) e outra fase rica em telúrio (cinza escura).

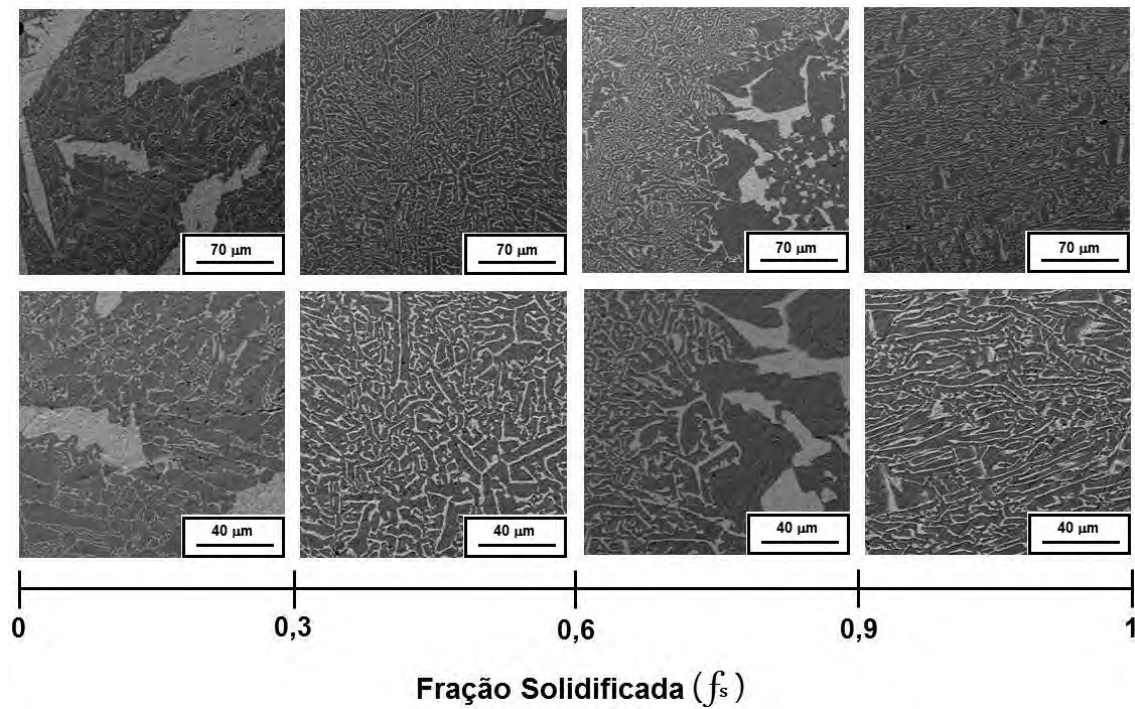


Figura 7.20 - Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbTe solidificadas em microgravidade (fogueto de sondagem, VSB-30).

Em ambas as amostras observam-se regiões com cristais de telúrio e cristais de $Pb_{50}Te_{50}$ % at. (início das amostras), regiões com estruturas eutéticas irregulares e regiões com cristais de telúrio, cristais de $Pb_{50}Te_{50}$ % at. mais estruturas eutéticas irregulares. A diferença entre as amostras é a extensão (comprimento) dessas regiões.

A Figura 7.22, mostra o perfil de densidade da liga, das amostras solidificadas em microgravidade e gravidade terrestre de forma rápida, em função da fração solidificada. A densimetria foi realizada em fatias para a amostra de microgravidade e na segunda metade inteira da amostra de gravidade terrestre.

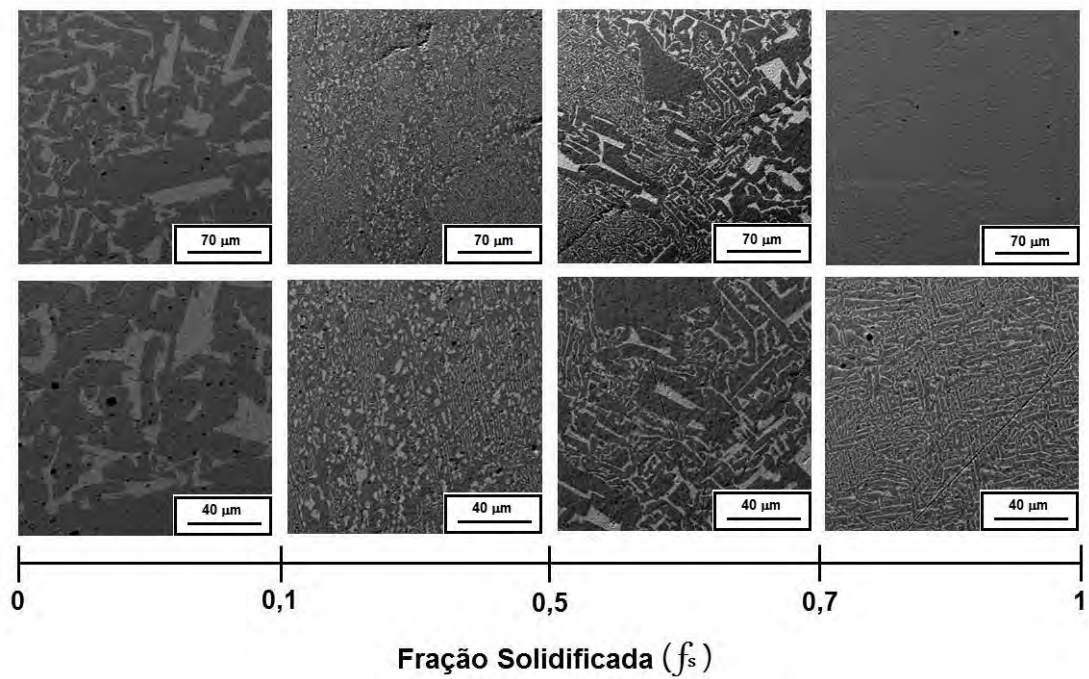


Figura 7.21 - Imagens obtidas por MEV das amostras da liga PbTe solidificadas em 1 g, solidificação rápida.

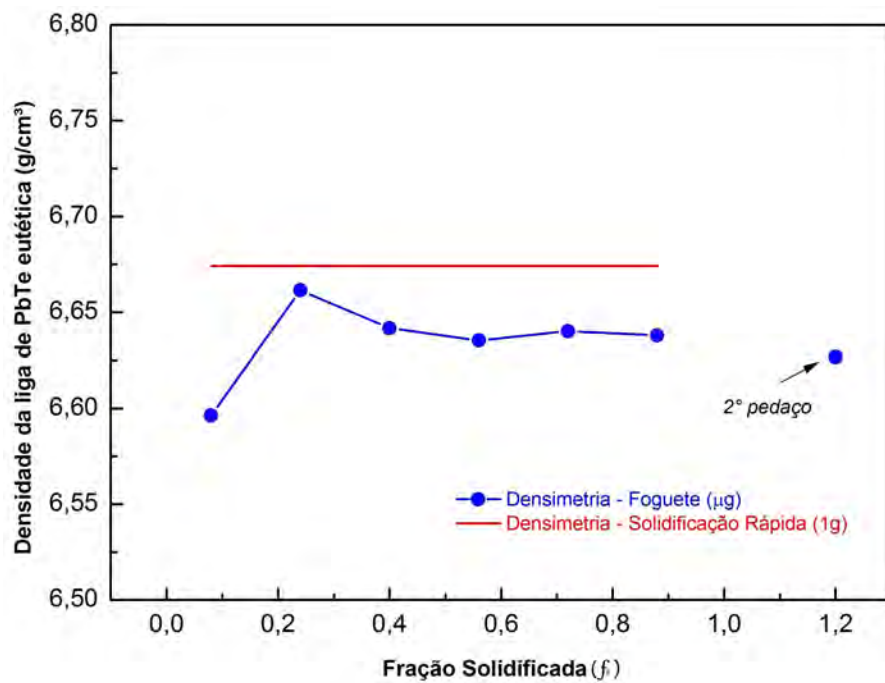


Figura 7.22 - Perfis de densidade da liga eutética PbTe em função da fração solidificada.

As Figuras 7.23 e 7.24 apresentam o perfil de composição dos elementos constituintes da liga eutética PbTe em função da fração solidificada pelas análises de EDX, das amostras solidificadas em microgravidade e gravidade terrestre de forma rápida.

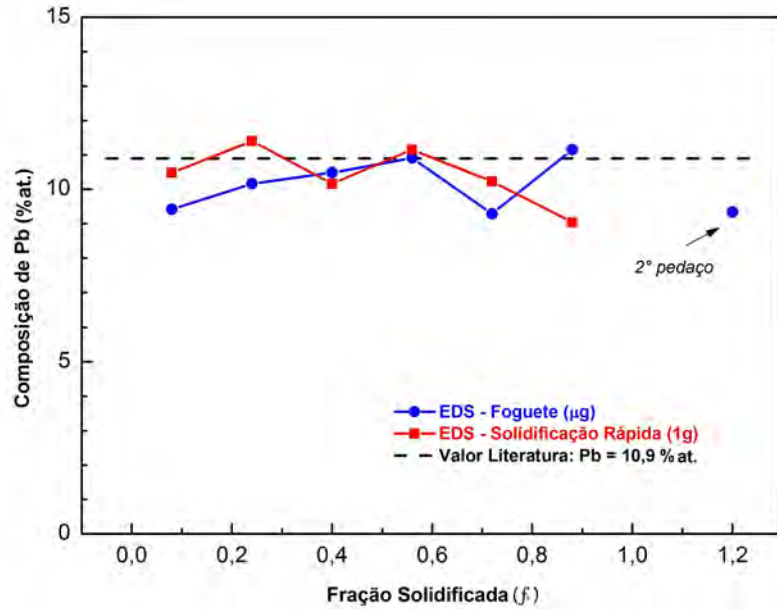


Figura 7.23 - Perfis de composição do chumbo da liga eutética PbTe em função da fração solidificada.

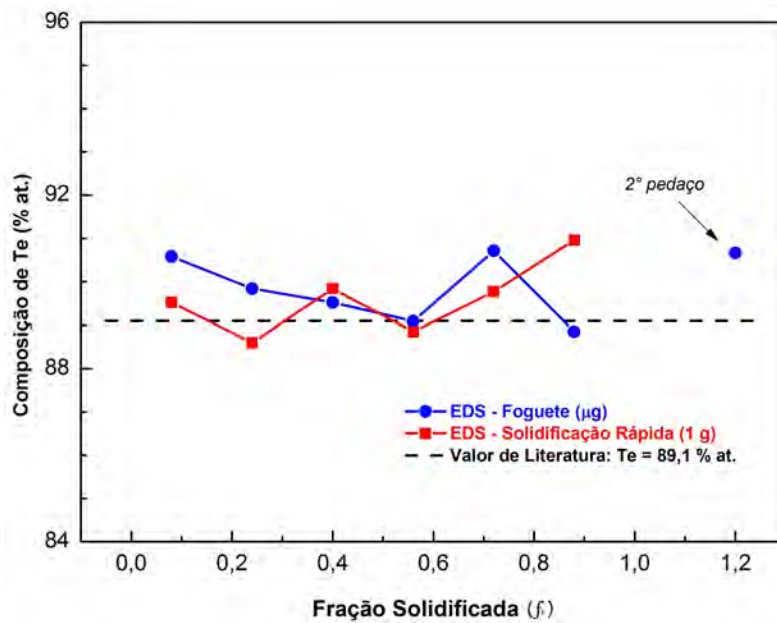


Figura 7.24 - Perfis de composição do telúrio da liga eutética PbTe em função da fração solidificada.

Observa-se, assim como na liga eutética PbSn, que o perfil de composição dos elementos constituintes da liga eutética PbTe são constantes (estáveis) ao longo de toda a amostra.

7.3 Tubo de queda livre

7.3.1 Filmagem em alta velocidade

A Figura 7.25 mostra a formação de uma gotícula na ponta da ampola antes da queda livre. Observa-se que o formato não esférico das amostras dá-se devido a formação da mesma, uma vez que, a solidificação das amostras se inicia ainda quando essa está presa na ponta da ampola.



Figura 7.25 - Gotícula presa na ponta da ampola antes da queda livre.

A Figura 7.26 mostra a queda de uma gotícula filmada com a câmera de alta velocidade. A Tabela 7.1 apresenta os resultados das quedas filmadas. De acordo com a Tabela 7.1, a velocidade inicial média de uma gotícula de $1600 \mu m$ é de $0,234 m/s$, onde Δz é a distancia média de queda.

Tabela 7.1 - Velocidade inicial da gotículas filmadas.

| Queda | Diâmetro (μm) | fps | Frames | Δz m | t (s) | v_0 (m/s) |
|-------|----------------------|------|--------|--------------|---------|-------------|
| 01 | 1600 | 1000 | 41 | 0,0183 | 0,041 | 0,245 |
| 02 | 1600 | 3000 | 139 | 0,0177 | 0,046 | 0,155 |
| 03 | 1600 | 6000 | 217 | 0,0173 | 0,036 | 0,301 |

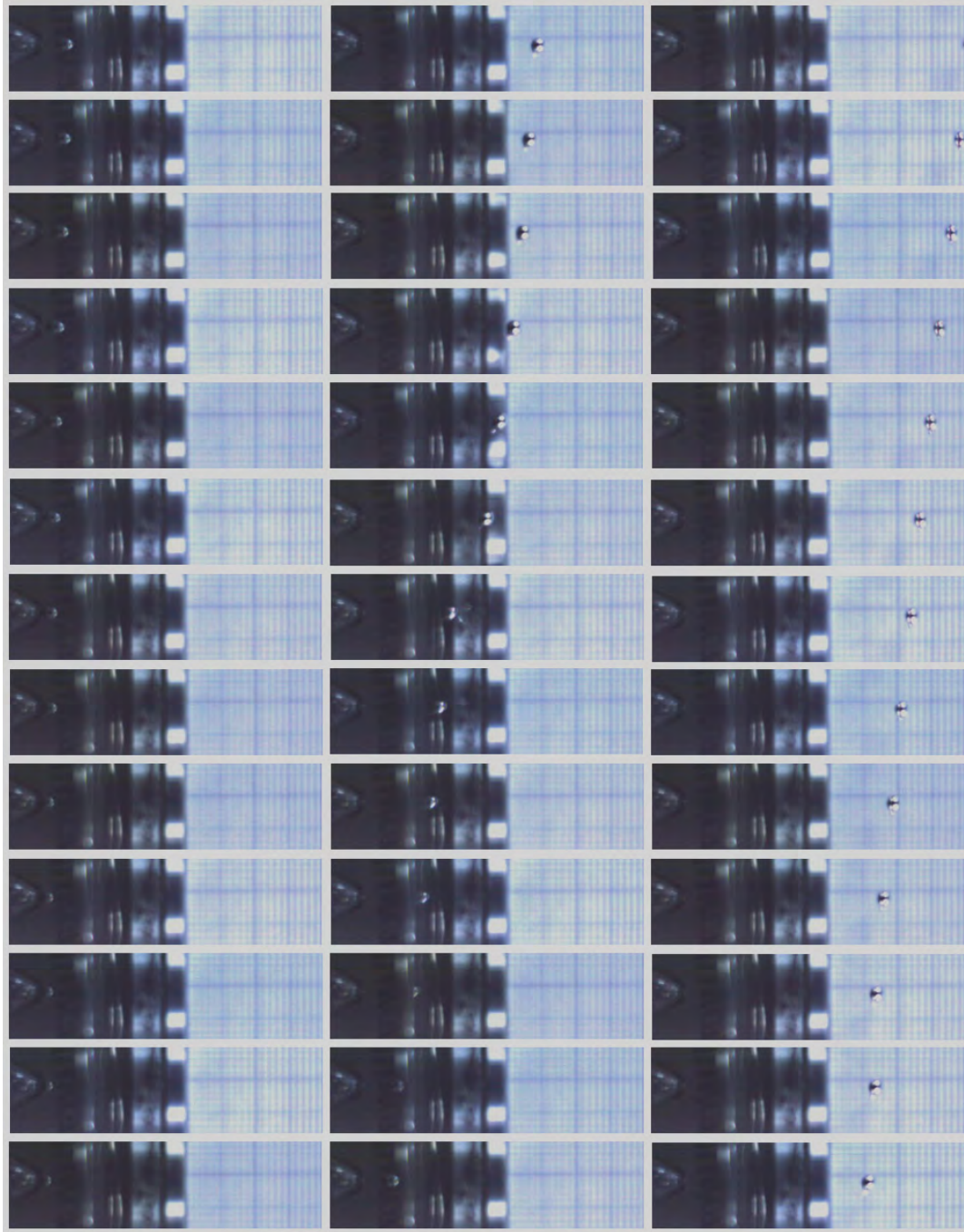


Figura 7.26 - Sequência de imagens do início da queda livre de uma gôtica.

7.3.2 Transferência de calor por condução

Admitindo que todas as gotículas coletadas do *drop tube* após a queda tiveram a mesma velocidade inicial, $v_0 = 0,234 \text{ m/s}$ (média das velocidades iniciais das gotículas obtidas na filmagem em alta velocidade (Tabela (7.1))), obtém-se os perfis de velocidade das gotículas durante a queda em função do tempo. Para tal, substitui-se a Equação (6.18) na Equação (6.15) e resolve-se numericamente, com os parâmetros da Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Parâmetros da liga PbSn eutética para cálculo do perfil de velocidade (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENDEL, 2010).

| Parâmetro | Definição | Unidade | Valor |
|-------------|------------------------------|--------------|------------------------|
| ρ_g | massa específica da liga | $kg.m^{-3}$ | 8420 |
| ρ_{Ar} | massa específica do ar | $kg.m^{-3}$ | 0,946 (375 K) |
| ν_{Ar} | viscosidade cinemática do ar | $m^2.s^{-1}$ | $2,31.10^{-5}$ (375 K) |
| g | aceleração da gravidade | $m.s^{-2}$ | 9,8 |
| v_0 | velocidade inicial | $m.s^{-1}$ | 0,234 |
| D | diâmetro da esfera | μm | 300 - 1600 |

Admite-se, também, durante a resolução que a viscosidade cinemática do ar (ν_{Ar}) como uma constante, utilizando o valor de ν_{Ar} para a média entre a temperatura da superfície da amostra e a temperatura ambiente.

Opta-se, nesta tese em utilizar o método de Runge-Kutta de segunda ordem (BARROSO et al., 1987; SPERANDIO, 2003), importante método iterativo implícito e/ou explícito para a resolução numérica de soluções de equações diferenciais ordinárias. Esta técnica foi desenvolvida por volta de 1900 pelos matemáticos alemães Carl David Tolmé Runge e Martin Wilhelm Kutta (WIKIPEDIA, 2013 A). Utiliza-se, ainda, o software Microsoft Office Excel para desenvolver a resolução do método de Runge-Kutta.

A Figura 7.27, apresenta o gráfico da velocidade em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas. A partir do gráfico da Figura 7.27, realiza-se um ajuste de curva para as funções de velocidade, onde as curvas são ajustadas para polinômios de segundo grau, $v = at^2 + bt + c$, onde a , b e c são constantes. A Tabela 7.3 apresenta os valores dessas constantes para diferentes tamanhos de gotículas.

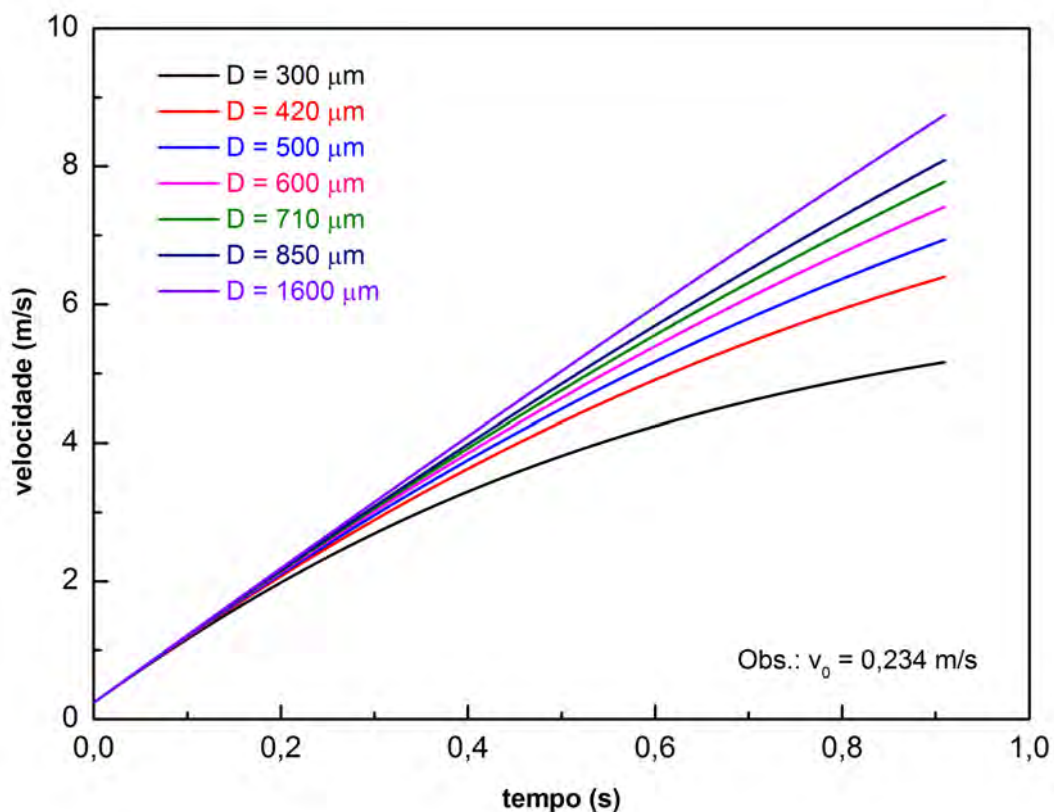


Figura 7.27 - Velocidades em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas.

Tabela 7.3 - Parâmetros dos polinômios de segundo grau dos perfis de velocidade.

| Diâmetro (μm) | a | b | c |
|----------------------------|---------|--------|--------|
| 300 | -4,3265 | 9,2304 | 0,286 |
| 420 | -3,344 | 9,7907 | 0,2431 |
| 500 | -2,7977 | 9,9106 | 0,2332 |
| 600 | -2,2661 | 9,9644 | 0,2283 |
| 710 | -1,8336 | 9,9754 | 0,2272 |
| 850 | -1,4417 | 9,9653 | 0,2272 |
| 1600 | -0,5773 | 9,8889 | 0,2324 |

Determinada a velocidade em função do tempo, $v(t) = at^2 + bt + c$, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 7.3, substitui-se na Equação (6.22) e resolve-se numericamente pelo método de Runge-Kutta, com os parâmetros da Tabela 7.4. Substituindo os valores na Equação (6.24) obtém-se a fração solidificada da gotícula (ϕ) em função do tempo de queda.

Tabela 7.4 - Parâmetros da liga eutética PbSn para cálculo da fração solidificada (CALLISTER, 1999; QUARESMA, 1999; HARPER, 2003; BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; DIAS, 2009; ÇENGEL, 2010).

| Parâmetro | Definição | Unidade | Valor |
|-------------|------------------------------|--------------------|------------------------|
| D | diâmetro da esfera | μm | 300 - 1600 |
| T_0 | temperatura inicial | K | 456 |
| T | temperatura ambiente | K | 293 |
| ρ_g | massa específica da liga | $kg.m^{-3}$ | 8420 |
| ΔH | entalpia da liga | $J.kg^{-1}$ | 47560 |
| ρ_{Ar} | massa específica do ar | $kg.m^{-3}$ | 0,946 (375 K) |
| C_{pAr} | calor específico do ar | $J.kg^{-1}K^{-1}$ | $1,01.10^3$ (375 K) |
| k_{Ar} | condutividade térmica do ar | $W.m^{-1}K^{-1}$ | $2,31.10^{-5}$ (375 K) |
| ν_{Ar} | viscosidade cinemática do ar | $m^2.s^{-1}$ | $2,31.10^{-5}$ (375 K) |
| μ_{Ar} | viscosidade dinâmica do ar | $kg.m^{-1}.s^{-1}$ | $2,18.10^{-5}$ (375 K) |

A Figura 7.28 apresenta o gráfico da fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas.

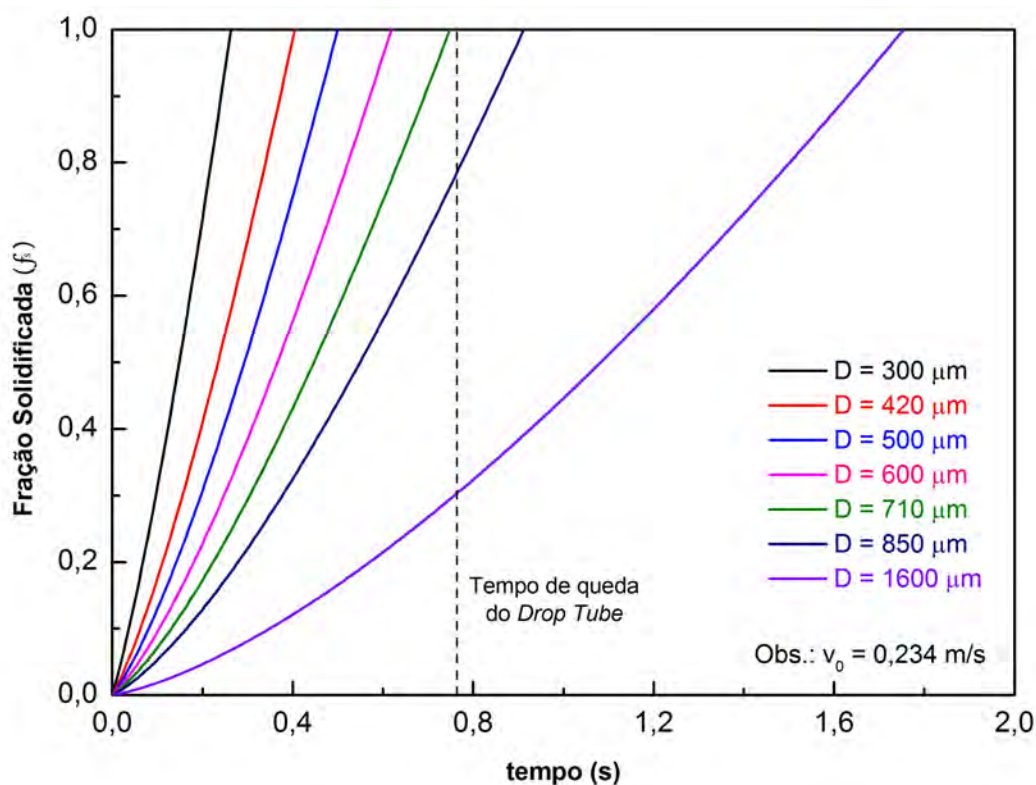


Figura 7.28 - Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas.

Pela Figura 7.28, conclui-se que com $v_0 = 0,234 \text{ m/s}$, é possível obter gotículas da liga eutética $Pb_{38,1}Sn_{61,9} \%$ p. com diâmetros inferiores a $710 \mu\text{m}$ solidificadas durante a queda livre de um *drop tube* de 3 m. Conclui-se, ainda, de acordo com as filmagens em alta velocidade, que o formato de gotas e/ou elipsoide das amostras é proveniente da sua formação na ponta da ampola e não devido à força de arrasto durante a queda livre.

A Figura 7.29 mostra a variação do tempo de solidificação de uma amostra de $Pb_{38,1}Sn_{61,9} \%$ p. com $D = 300 \mu\text{m}$, $D = 500 \mu\text{m}$ e $D = 800 \mu\text{m}$ em função da velocidade inicial (v_0). Como se pode observar (mostrado em detalhe na Figura 7.30), o tempo de solidificação é inversamente proporcional à velocidade inicial, ou seja, quanto maior a velocidade inicial menor é o tempo de solidificação da amostra. Desta forma, conclui-se que a velocidade inicial proporcionada por uma pressão de disparo de aproximadamente $7,5 \text{ kPa}$ ($\approx \frac{3}{4} \text{ bar}$), utilizada nos experimentos desta tese, é superior a $0,234 \text{ m/s}$, uma vez que foram obtidas amostras com diâmetros superiores a $710 \mu\text{m}$, conforme mostra o gráfico da Figura 6.17.

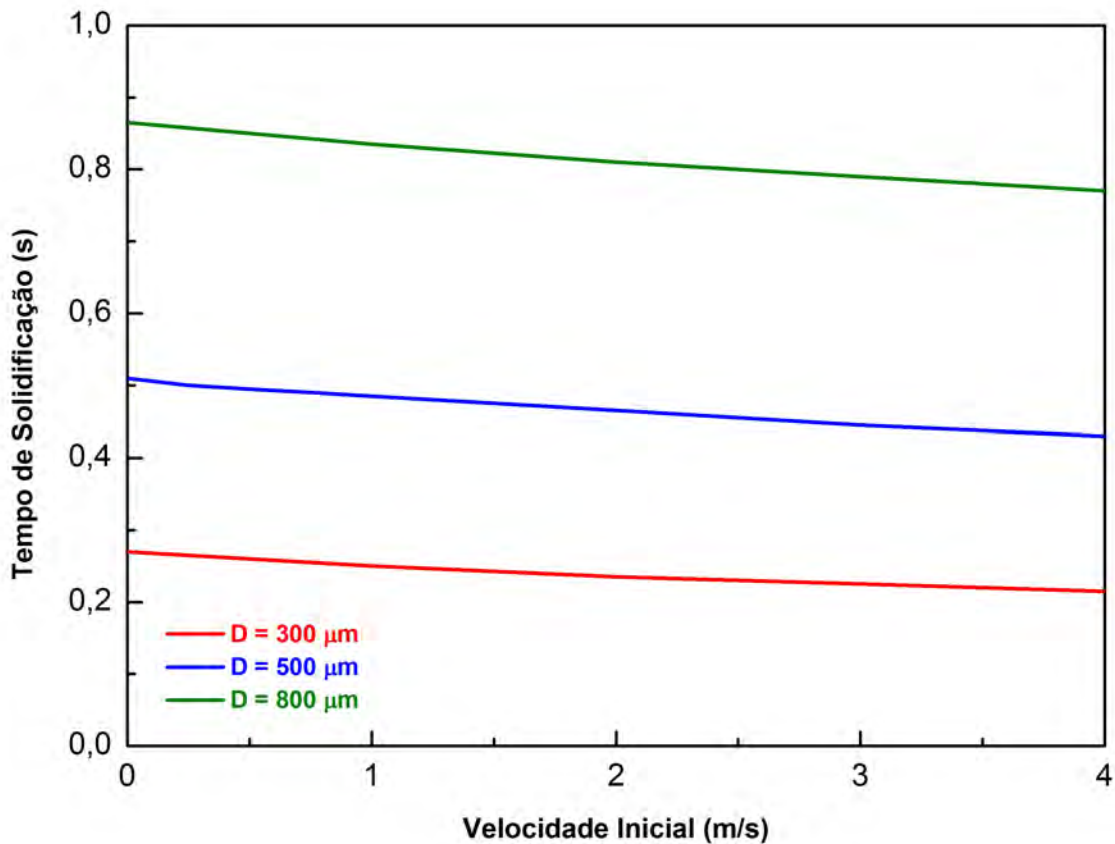


Figura 7.29 - Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para diferentes diâmetros de gotícula.

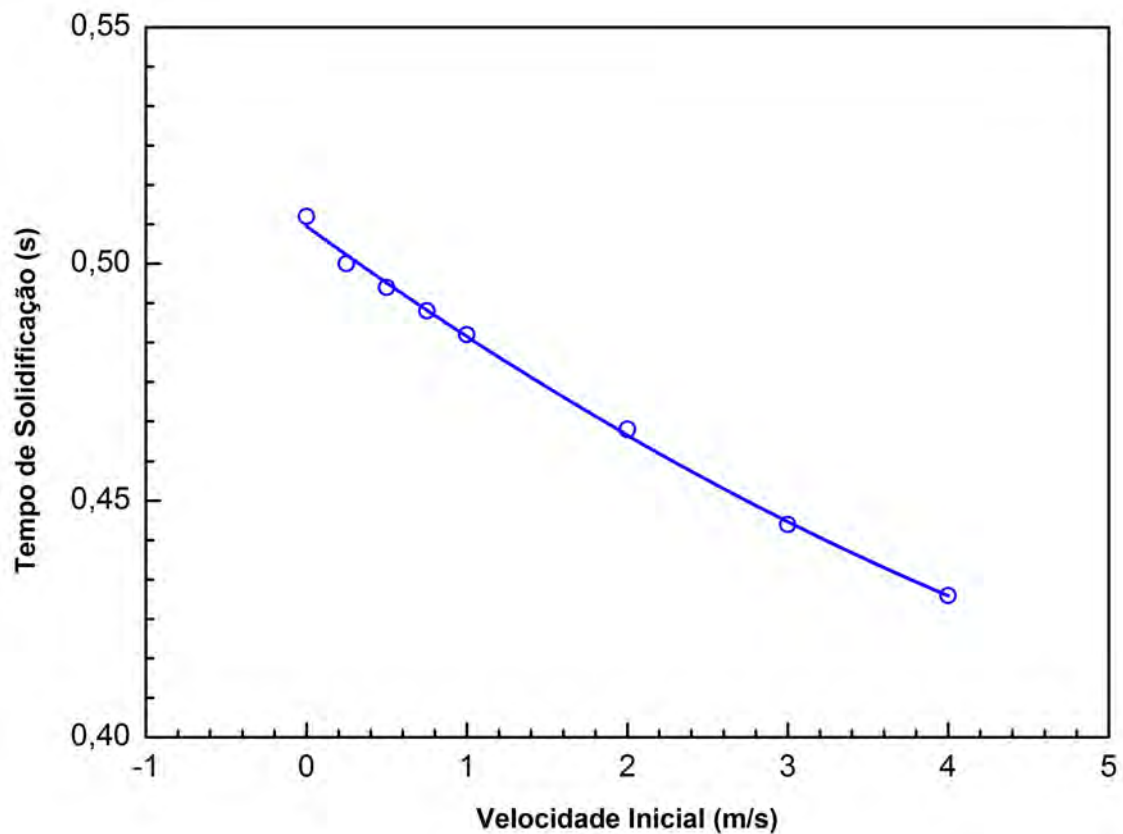


Figura 7.30 - Tempo de solidificação em função da velocidade inicial para gotícula com $D = 500 \mu m$.

7.3.3 Análises microestruturais

O ambiente de microgravidade é conhecido por ter grandes efeitos sobre a convecção gravitacional induzida em líquidos com densidades diferentes. A sedimentação e os fluxos convectivos são reduzidos, e o crescimento das microestruturas eutéticas pode ser melhor compreendido. No presente trabalho, devido ao tempo de solidificação curto, as amostras foram obtidas em condições de não equilíbrio e a microestrutura resultante das gotas, de acordo com medições por microscopia eletrônica de varredura (MEV), depende das suas dimensões.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) neste trabalho foram realizadas com os mesmos equipamentos e parâmetros descritos na seção 7.1.2.

A Figura 7.31 apresenta as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados das amostras coletadas no *drop tube*. Observam-se nelas a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma fase α rica em chumbo (tonalidade de cinza clara) e outra fase β rica em estanho (cinza escura). Observa-se, ainda, que as gotas com diâmetros superiores a $500 \mu\text{m}$, são constituídas por duas estruturas lamelares regulares e irregulares. Para os diâmetros inferiores a $500 \mu\text{m}$, a estrutura é apenas irregular. Salienta-se que as imagens com ampliação de 100x, 2000x e 5000x são da superfície das esferas. Não foi realizado nenhum procedimento de lixamento ou polimento previamente nas amostras para a realização das imagens.

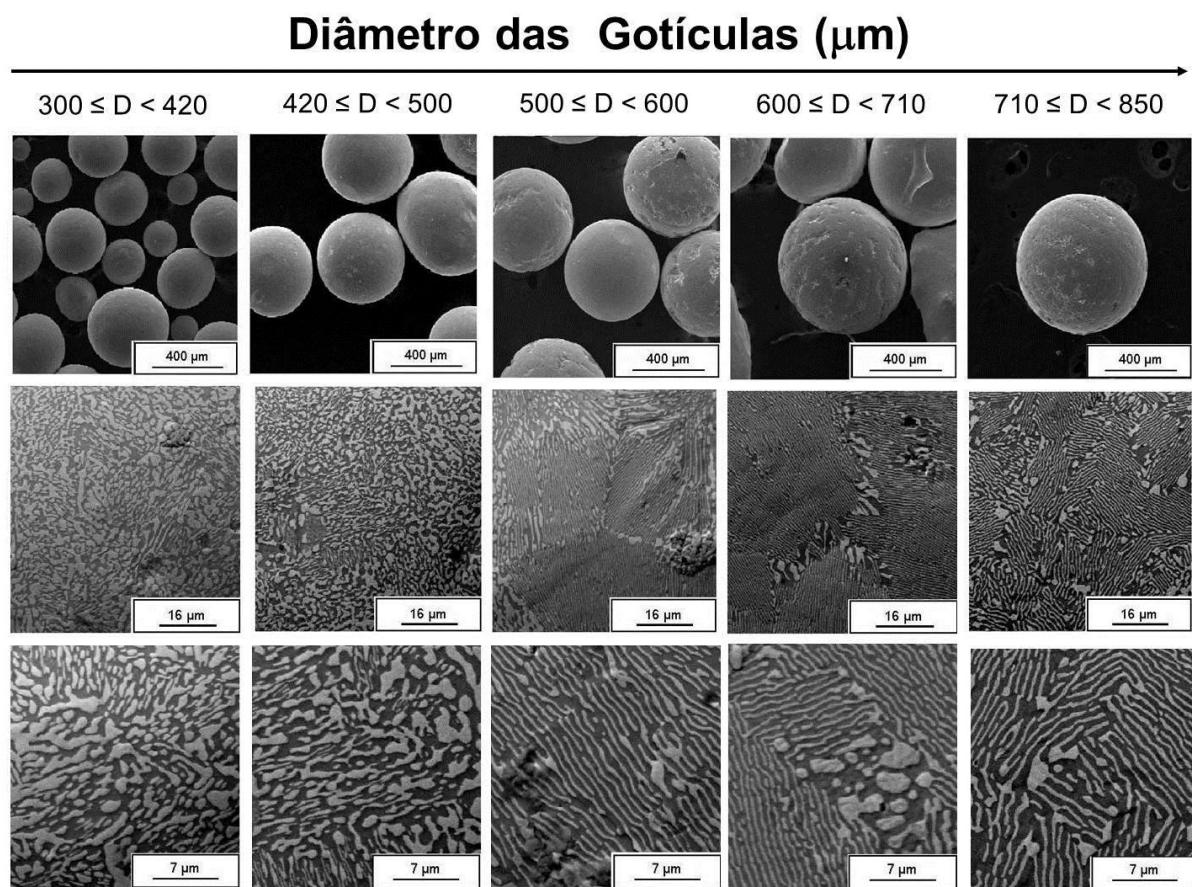


Figura 7.31 - Imagens obtidas por MEV das gotículas da liga PbSn coletadas no *drop tube*.
Fonte: Adaptado de Toledo et al. (2012).

A composição química média das gotículas de diferentes diâmetros e o espaçamento entre as lamelas (λ), quando existente, foram determinados pelas análises MEV/EDS, e seus valores estão listados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Composição química e λ obtidos por MEV/EDS.

| Diâmetro (μm) | Pb (% at.) | Sn (% at.) | $\bar{\lambda}$ (μm) |
|----------------------|------------|------------|-----------------------------|
| $300 \leq D < 420$ | 30,48 | 69,52 | - |
| $420 \leq D < 500$ | 30,22 | 69,78 | - |
| $500 \leq D < 600$ | 29,82 | 70,18 | 0,69 |
| $600 \leq D < 710$ | 26,72 | 73,28 | 0,77 |
| $710 \leq D < 850$ | 27,56 | 72,44 | 0,81 |

A partir da Equação A.4 do Apêndice A, utilizando os dados das Tabelas 7.5 e 7.6, calculam-se as densidades das gotículas obtidas durante a queda livre, onde o chumbo corresponde ao elemento M e o estanho ao N , ρ é a densidade do elemento e A a massa atômica. Os resultados são mostrados na Figura 7.32.

Tabela 7.6 - Parâmetros para o cálculo da densidade da liga PbSn (CALLISTER, 1999).

| Componente | ρ (gcm^{-3}) | A ($gmol^{-1}$) |
|------------|-----------------------|---------------------|
| Pb | 11,35 | 207,2 |
| Sn | 7,27 | 118,6 |

A relação entre a fração volumétrica das fases eutéticas de uma liga (f) e a densidade (ρ), é dada por:

$$\rho = f_{\alpha}\rho_{\alpha} + f_{\beta}\rho_{\beta}, \quad (7.1)$$

ou

$$f_{\alpha} = \frac{\rho - \rho_{\beta}}{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}, \quad (7.2)$$

onde α e β são, respectivamente, solução sólida rica em chumbo e solução sólida rica em estanho (KURZ; FISHER, 1992).

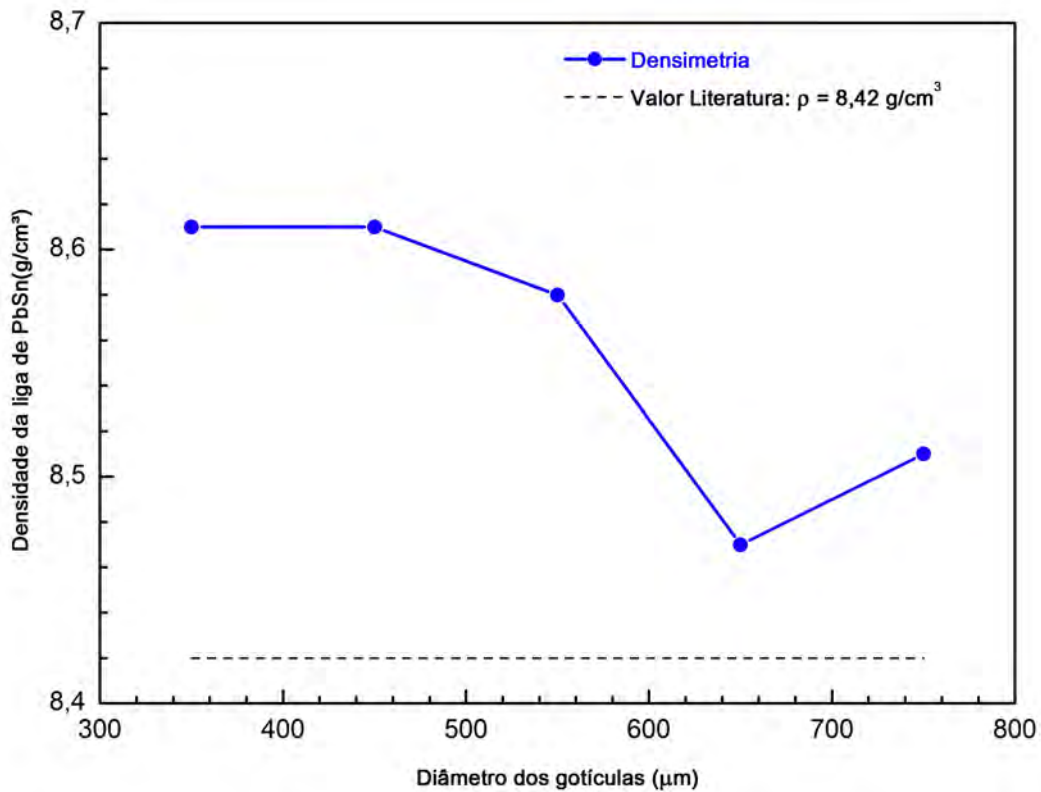


Figura 7.32 - Densidade em função do diâmetro das gotículas de PbSn coletadas no *drop tube*.

Fonte: Adaptado de Toledo et al. (2012).

Em condições de equilíbrio, o crescimento da liga eutética $Pb_{25,9}Sn_{74,1}$ % at., a 183 °C (temperatura eutética), dá-se pela transformação de:



sendo que: L tem 73,95 % at. de Sn; α tem 28,13 % at. de Sn; e β tem 98,73 % at. de Sn.

A densidade da liga eutética ($\rho = 8,42 \text{ g/cm}^3$) e de suas fases α e β ($\rho_\alpha = 10,29 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_\beta = 7,32 \text{ g/cm}^3$) são obtidas pelo cálculo da Equação (A.4) do Apêndice A, utilizando-se as composições de estanho (x) a partir da transformação eutética (Equação (7.3)) e os dados da Tabela 7.6.

Substituindo os valores de densidade, calculados pela Equação (A.4), na Equação (7.2) e resolvendo-a obt a fração volumétrica da fase α (fase rica em chumbo)

é de 0,37. Como uma regra geral, de acordo com Kurz e Fisher (1992), se a fração volumétrica de uma das fases situa-se entre 0,28 e 0,50, a estrutura eutética resultante tende a ser lamelar, e se estiver entre zero e 0,28, a estrutura eutética é provavelmente fibrosa.

Para o crescimento em condições de não-equilíbrio, a regularidade do crescimento simultâneo das duas fases eutéticas é afetado, e crescimento irregular pode ocorrer. Pode-se ver (Figura 7.31) que a fração volumétrica da estrutura eutética irregular aumenta à medida que diminui o diâmetro das gotas quando são impostas elevadas velocidades de resfriamento (elevado super-resfriamento). Conseqüentemente o crescimento eutético regular é suprimido devido à formação de uma solução supersaturada metaestável sólida. Isto é atribuído às características da solidificação rápida, quando a velocidade da interface é maior do que a velocidade de difusão de soluto nas fases eutéticas (HERLACH et al., 2007). Além disso, as gotas menores, geralmente têm menos regiões de nucleação heterogêneas, o que resulta em uma maior massa fundida super-resfriada com rápido crescimento eutético que resulta na transição de estrutura eutética lamelar para irregular. Por outro lado, a estrutura eutética lamelar é produzida por uma solidificação mais lenta após recalescência (elevação súbita e espontânea da temperatura durante o resfriamento).

8 CONCLUSÕES

A análise por densimetria e as análises por MEV das amostras de PbSn eutético solidificadas direcionalmente (método convencional e inverso) revelam que, no método convencional devido ao fluxo convectivo solutal, o perfil de redistribuição de soluto é uma curva decrescente, e há a formação de estruturas dendríticas da fase α (fase rica em chumbo) + microestruturas eutéticas nos intervalos de $0 < \phi < 0,50$ (sentido longitudinal) e $0 < \phi < 0,20$ (sentido radial). Após esses intervalos há apenas a formação de microestruturas eutéticas lamelares. No método inverso, devido à convecção solutal e termal se anularem, o surgimento de estruturas dendríticas é inibido e resulta num perfil de redistribuição de soluto que apresenta variações nos extremos (curvas crescentes) e uma curva constante no meio. Há apenas a formação de microestrutura eutética irregular ao longo de toda a amostra em ambos os sentidos analisados. Os resultados obtidos são condizentes com as teorias apresentadas.

As análises das ligas eutéticas de PbSn solidificadas no laboratório, no mesmo forno desenvolvido para o VSB-30, com tempos rápidos (iguais ao de $\mu g = 6$ min) e lentos (300 min), apresentam um perfil de redistribuição de soluto (chumbo) similar aos obtidos na solidificação direcional vertical convencional, uma vez que estavam sob os efeitos da convecção solutal, e há a formação de estruturas dendríticas da fase α (fase rica em chumbo) + microestrutura eutética no início das amostras até $\phi = 0,30$ e formação de estruturas dendríticas da fase β (fase rica em estanho) + microestrutura eutética no término das amostras a partir de $\phi = 0,70$. O tempo de solidificação que foi o diferencial entre as amostras, influencia na concentração de dendritas: quanto maior o tempo maior o número de dendritas na amostra.

A análise da liga eutética PbSn solidificada em microgravidade no foguete VSB-30, apresenta um perfil de redistribuição de soluto (chumbo) constante, em torno do valor eutético (25,9 % at.), o que se repetiu na amostra da liga eutética PbTe analisada. A liga eutética PbSn apresenta uma microestrutura eutética regular complexa semelhante em toda sua extensão, não ocorrendo a formação de estruturas dendríticas, uma vez que não há sedimentação e os fluxos convectivos não estão presentes em ambientes de microgravidade. Entretanto, nos extremos da liga há uma alternância entre áreas com estrutura irregular com outras com estrutura lamelar.

Conclui-se com estas análises que a formação de estruturas dendríticas na liga eutética PbSn está relacionada à presença da sedimentação e de fluxos convectivos durante a solidificação, e o volume dessas estruturas dendríticas está ligado à velocidade de solidificação. Em ambientes de microgravidade não há a formação de

estruturas dendríticas em ligas eutéticas de PbSn, e o perfil de redistribuição de soluto não obedece à solidificação normal, pois se mantém constante ao longo de toda a amostra.

A liga eutética de PbTe solidificada em microgravidade no foguete VSB-30, não apresenta mudanças significativas quando comparada com as amostras solidificadas no laboratório.

De acordo com a teoria de transferência de calor por condução desenvolvida, admitindo que todas as gotículas coletadas da liga eutética PbSn do tubo de queda livre após a queda tiveram a mesma velocidade inicial de $0,234 \text{ m/s}$ (valor obtido pelo tubo de queda livre construído, dedicado à filmagem em alta velocidade) estas têm um diâmetro inferior a $710 \mu\text{m}$. Verifica-se, ainda, que o tempo de solidificação é inversamente proporcional à velocidade inicial, ou seja, quanto maior a velocidade inicial menor é o tempo de solidificação da amostra.

Utilizando o tubo de queda livre do LAS/INPE, obtiveram-se gotículas da liga eutética PbSn com a forma de elipsóides com diâmetro variando entre 300 e $850 \mu\text{m}$. A análise microestrutural mostra que as gotas com diâmetros superiores a $500 \mu\text{m}$ são constituídas por duas estruturas lamelares regulares e irregulares. Para os diâmetros inferiores a $500 \mu\text{m}$, a estrutura é apenas irregular.

Conclui-se que a velocidade inicial proporcionada por uma pressão de disparo de aproximadamente $7,5 \text{ kPa}$ ($\approx \frac{3}{4}$ bar), utilizada nos experimentos desta tese, é superior a $0,234 \text{ m/s}$, uma vez que se obtiveram amostras da liga eutética PbSn com diâmetros superiores a $710 \mu\text{m}$. De acordo com as filmagens em alta velocidade, o formato de gotas e/ou elipsóides é proveniente da sua formação na ponta da ampola e não devido à força de arrasto durante a queda livre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. **Microgravidade**. 2008. Disponível em: <<http://site.aeb.gov.br/mini.php?secao=microgravidade>>. Acesso em: 30 janeiro 2013. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25

_____. **Programa Nacional de Atividades Espaciais: PNAE: 2012-2021**. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Agência Espacial Brasileira, 2012. 36 p. 1

ALONSO, M.; FINN, E. J. **Física: um curso universitário**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. ISBN 9788521200383. 119

AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N.; BOSCHETTI, C.; TOLEDO, R. C.; MATTOS, M. B. d. Drop tube for containerless solidification under microgravity environment. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 6., 2007, Búzios. **Proceedings...** Búzios: PTECH, 2007. 30, 123

AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N.; ROWE, D. M.; MIN, G. An exact density formula for substitutional solid solution alloys. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1051–1053, 1994. 171

AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; PEIXOTO, J. C. **Solidificação de uma liga de PbSnTe em microgravidade (SLM) - 3º AO**. São José dos Campos: INPE, 2009. Documentação Técnica de Experimento/Versão Integrada - Operação Maracati 2 - VSB-30 (DOC 200/I). 83, 84, 86, 88, 89, 90, 92, 93, 99

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, p. 427–432, 2011. 26, 28, 29, 83, 84

AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; TOLEDO, R. C.; FREITAS, F. E.; CASTILHO, F. C.; BANDEIRA, I. N. Solidification furnace for microgravity experiments on sounding rockets. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 4, n. 2, p. 237–240, 2012. 26, 28, 83, 84

AN, C. Y.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; ABRAMOF, E.; MOTISUKE, P.; BOSCHETTI, C.; UETA, A. Y.; BANDEIRA, I. N. Proposal for lead-tin-telluride crystal growth by VMS method in microgravity at ISS. In: INTERNATIONAL

ASTRONAUTICAL CONGRESS, 51., 2000, Rio de Janeiro/RJ. **Proceedings...**
Rio de Janeiro/RJ, 2000. 51

BANDEIRA, I.; BOGOSSIAN, O.; CORREA, F. Centenary mission: First
brazilian microgravity experiments at iss. **Microgravity Science and
Technology**, v. 5, n. 6, 2007 A. 26, 28

BANDEIRA, I. N. **Dispositivos optoeletrônicos para o infravermelho
termal**. 128 p. Tese (Tese de Doutorado) — UNICAMP, Campinas, 1994. 143

BANDEIRA, I. N.; AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; FERREIRA,
F. A.; PEIXOTO, J. C.; SILVA, S. **Forno Multiusuário para Solidificação
(FORMU-S)**. São José dos Campos: INPE, 2002. Disponível em: <http://site.aeb.gov.br/download/microgravidade/Relatoriopag_61_74_Iraja.pdf>.
Acesso em: 04 fevereiro 2013. 26, 28, 83, 84, 85, 87, 89, 97, 98

BANDEIRA, I. N.; AN, C. Y.; BOSCHETTI, C.; RIBEIRO, M. F.; FERREIRA,
F. A.; PEIXOTO, J. C. **Relatório Final da Operação Cumã II**. São José dos
Campos: INPE, 2007 B. Disponível em:
<[http://site.aeb.gov.br/download/microgravidade/CumaII/INPE-FORNO%
20MULTIUSUÁRIO%20PARA%20SOLIDIFICAÇÃO.pdf](http://site.aeb.gov.br/download/microgravidade/CumaII/INPE-FORNO%20MULTIUSUÁRIO%20PARA%20SOLIDIFICAÇÃO.pdf)>. Acesso em: 04 fevereiro 2013.
83, 84, 89, 91

BARROSO, L. C.; BARROSO, M. M. A.; CAMPOS FILHO, F. F.; CARVALHO,
M. L. B.; MAIA, M. L. **Cálculo numérico: com aplicações**. [S.l.]: Harbra, 1987.
ISBN 8529400895. 150

BATISTA, W. W. **Microestruturas de solidificação e propriedades de
ligas eutéticas em sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W)**. Tese (Tese
de Doutorado) — UNICAMP, 2002. 46, 47

BENNACER, R.; EL GANAOU, M.; LEONARDI, E. Symmetry breaking of melt
flow typically encountered in a bridgman configuration heated from below.
Applied Mathematical Modelling, v. 30, p. 1249–1261, 2006.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de
transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2004. ISBN 8521613938. xxiii, 118,
121, 122, 150, 152, 177, 178, 179, 180

BOWMAN, H.; SCHOONOVER, R. M. Procedure for high precision density
determinations by hydrostatic weighing. **Journal of Research of the National
Bureau of Standards-C**, v. 71C, n. 3, p. 179–198, 1967. 172

BRICE, J. C. **Crystal growth processes**. New York: Blackie & Son Ltd., 1986. 71

BURDEN, M. H.; HEBDITCH, D. J.; HURLE, D. T. J. Macroscopic stability of a planar, cellular or dendritic interface during directional freezing. **Journal of Crystal Growth**, v. 20, n. 2, p. 121–124, 1973. 63

BURDEN, M. H.; HUNT, J. D. The extent of eutectic range. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, p. 328–330, 1974. 59, 60, 61, 62, 133

BURTON, J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from melt: Part i. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 11, p. 1987–1991, 1953. 54

CADMOS. **Experimentation resources**: international space station. 2007.

Disponível em: <[http:](http://cadmos.cnes.fr/en/cadmos_centre/experimentation_capabilities.html)

[//cadmos.cnes.fr/en/cadmos_centre/experimentation_capabilities.html](http://cadmos.cnes.fr/en/cadmos_centre/experimentation_capabilities.html)>.

Acesso em: 03 abril 2008. 9, 11, 13

CALLISTER, W. **Material science and engineering**: an introduction. [S.l.]: John Wiley & Sons Incorporated, 1999. ISBN 9780471352433. xxiii, 45, 67, 68, 69, 118, 127, 134, 150, 152, 156

CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978. (Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.). 32, 35, 36, 40, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 50, 51, 52, 54, 71

CARAM, R. **Influência da convecção no crescimento de ligas eutéticas fibrosas**. Tese (Tese de Livre Docência) — UNICAMP, 1993.

CARAM, R. **Infraestrutura do laboratório de solidificação controlada**.

2012. Forno de fusão por indução para solidificação direcional de materiais de alto ponto de fusão. Disponível em:

<<http://www.fem.unicamp.br/~demahp/laboratorio.htm>>. Acesso em: 16

novembro 2012. 71

CARVALHO, A. R. S.; DAMIANI, J. H.; FOLLADOR, A. O. N.; GUIMARÃES, M. G. O. An overview of the certification of VSB-30 with emphasis on technological innovation. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 4, n. 1, p. 105–115, 2012.

CHALMERS, B. **Principles of solidification**. New York: JOHN WILEY, 1964. 319 p. 32, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 50, 56

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, Sandefjord. **Proceedings...** Norway: Sandefjord, 2005. xxiii, 26, 27, 28, 29, 97

DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD, V.; DUDLEY, M. Crystal growth techniques and characterization: An overview. In: DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD, V.; DUDLEY, M. (Ed.). **Springer handbook of crystal growth**. Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. cap. 1, p. 3–16. ISBN 978-3-540-74182-4. 72

DHINDAW, B. K. Solidification under microgravity. **Sadhana**, v. 26, p. 59–69, 2001. 31

DIAS, A. C. P. **Solidificação de ligas eutéticas livres de Pb para soldagem: Parâmetros térmicos e microestrutura**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — UNICAMP, Campinas, 2009. xxiii, 69, 118, 150, 152

DREHMAN, A. J.; TURNBULL, D. Solidification behavior of undercooled $Pd_{83}Si_{17}$ and $Pd_{82}Si_{18}$ liquid droplets. **Scripta Metallurgica**, v. 15, n. 5, p. 543–548, 1981. 107

DUTRA, A. T. J. **Efeito da adição de elementos ternários na microestrutura e propriedades do composto in situ Ni-Ni₃Si**. 99 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — UNICAMP, 2002. 46, 47

ÇENGEL, Y. A. **Transferência de calor e massa**. 4. ed. São Paulo, SP: MCGRAW HILL - ARTMED, 2010. ISBN 8580551277. xxiii, 118, 121, 122, 150, 152, 177, 178, 179, 180

FAVIER, J. J.; HUNT, J. D.; SAHM, P. R. Metals and alloys. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space: a european perspective**. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. XIV, p. 477–516. 1, 14, 15, 16, 18, 31, 33, 63, 64, 107

FLEMINGS, M. **Solidification processing**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974. (McGraw-Hill series in materials science and engineering). ISBN 9780070212831. 32, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 50

FREDRIKSSON, H.; AKERLIND, U. **Solidification and crystallization processing in metals and alloys**. New York: Wiley, 2012. ISBN 978-1-119-99305-6.

GARCIA, A. **Solidificação**: Fundamentos e aplicações. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 32, 34, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 71

GARCIA, A.; YAMANAKA, S. S. C.; BARBOSA, A. N.; BIZARRIA, F. C. P.; JUNG, W.; SCHEUERPFUG, F. VSB-30 sounding rocket: history of flight performance. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 3, n. 3, p. 325–330, 2011. 28

GE, L. L.; LIU, R. P.; LI, G.; MA, M. Z.; WANG, W. K. Solidification of *Al – 50 at.%Si* alloy in a drop tube. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 128–132, 2004. 107, 108, 115, 117

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, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 16, 18, 26, 30, 31

HAN, X. J.; WANG, N.; WEI, B. Rapid eutectic growth under containerless condition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 778–780, 2002. 107, 108

HARPER, C. **Electronic materials and processes handbook**. [S.l.]: McGraw-Hill, 2003. (Electronic Packaging and Interconnection Series). ISBN 9780071402149. xxiii, 69, 118, 150, 152

HERLACH, D.; GALENKO, P.; Holland-Moritz, D. **Metastable Solids from Undercooled Melts**. Oxford, UK: Pergamon Materials Series, 2007. (Elsevier). 158

HERLACH, D. M.; MATSON, D. M. **Solidification of containerless undercooled melts**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. ISBN 978-3-527-33122-2.

HOFMEISTER, W. H.; ROBINSON, M. B.; BAYUZICK, R. J. Undercooling of pure metals in a containerless, microgravity environment. **Applied Physics Letters**, v. 49, p. 1342–1344, 1986. 107

HUNT, J. D. Developments in eutectics. **Journal of Crystal Growth**, v. 3, n. 4, p. 82–91, 1968. 58, 59, 60, 61, 133

HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary eutectic solidification. **Trans. AIME**, v. 236, p. 843, 1966. 45, 46

HURLE, D. T. J.; MÜLLER, G.; NITSCHKE, 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. 31, 32

HWANG, M. K. **Análise microestrutural de telureto de chumbo obtido por crescimento epitaxial**. 72 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — IPEN, São Paulo, 2000. 143

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. xxiii, 118, 121, 122, 150, 152, 177, 178, 179, 180

JACKSON, K. A. Mechanism of growth liquid metals and solidification. **American Society for Metals**, p. 174, 1958. 42, 43, 45

KIYAN, C. **Estudo da influência das condições de solidificação na segregação da liga AA7075**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — ITA, São José dos Campos, 1987. 50, 51

KLAUS, T. W.; BOHM, J. **Kristallzüchtung**. 2010. Kristallzuchtverfahren nach Bridgman und Stockbarger in einen Öfen mit zwei Temperaturbereichen. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bridgman-Stockbarger-Verfahren.svg?uselang=pt-br>>. Acesso em: 16 novembro 2012. 72

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite grown in eutectic alloys: the coupled zone. **International Metals Reviews**, v. 5, n. 6, p. 177–204, 1979. 58, 59, 60, 133

_____. **Fundamentals of solidification**. 3. ed. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 1992. 316 p. 31, 43, 44, 46, 54, 56, 156, 158

LIN, J. C.; HSIEH, K. C.; SHARMA, R. C.; CHANG, Y. A. Pb (lead) binary alloy phase diagrams: Pb-te (lead-tellurium). In: DAVIS, J. R. (Ed.). **ASM handbook: Alloy phase diagrams**. New York, N.Y.: ASM International, 1992. p. 1302–1303. ISBN 0-87170-381-5. 144

LOVETT, D. R. **Semimetals & narrow-bandgap semiconductors**. London: Pion Limited, 1977. (Series editors H. J. Goldsmid and D. W. G. Ballentyne). 71

MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 11, p. 1851–1863, 1981. 63

MORRISON, F. A. **Data correlation for drag coefficient for sphere.** Houghton, MI: Michigan Technological University, 2010. 2 p. Department of Chemical Engineering. Disponível em: <<http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/DataCorrelationForSphereDrag2010.pdf>>. Acesso em: 20 outubro 2012. 120

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **The first Space Shuttle, STS-1, waits on the pad before launch.** 1981. Photo # KSC-81PC-01. Disponível em: <<http://images.ksc.nasa.gov/photos/1981/captions/KSC-81PC-0136.html>>. Acesso em: 01 dezembro 2008. 12

_____. **Atlantis docked to MIR.** 1995. Image # STS071-S-072. Disponível em: <<http://grin.hq.nasa.gov/ABSTRACTS/GPN-2000-001315.html>>. Acesso em: 01 dezembro 2008. 12

_____. **What is a sounding rocket?** 2004. Disponível em: <http://www.nasa.gov/missions/research/f_sounding.html>. Acesso em: 15 outubro 2012. 26

NAUMANN, R. J. **Early space experiments in materials processing.** Alabama: NASA, 1971. NASA TN-78234. 3, 5

NAUMANN, R. J.; HERRING, H. W. **Materials processing in space: Early experiments.** Washington, D.C.: NASA, 1980. Scientific and Technical Information Branch. 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 16, 18, 24

PEREPEZKO, J. H. **Nucleation: Rapid solidification.** [S.l.]: Foundry-Institute Aachen, 1983. 9 p. Workshop. 107

PFANN, W. G. Principles of zone melting. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, p. 747–753, 1952. 52

PHYSICS CENTRAL. **Fluids in Space: About microgravity.** 2002. Disponível em: <<http://www.physicscentral.com/action/2002/fluids.html>>. Acesso em: 03 abril 2008. 10

QUARESMA, J. M. V. **Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica.** Tese (Tese de Doutorado) — UNICAMP, Campinas, 1999. xxiii, 69, 118, 150, 152

ROGERS, M. J. B.; VOGT, G. L.; WARGO, M. J. **Microgravity**: A teacher's guide with activities in science, mathematics, and technology national. Washington, DC: NASA, 1997.

ROSA, D. M. **Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. Tese (Tese de Doutorado) — UNICAMP, 2007. 54, 56, 57, 58

SAHN, P. R. **Nucleation**: Rapid solidification. [S.l.]: Foundry-Institute Aachen, 1983. 5 p. Workshop. 107

SALGADO, E. G. C. **Estudo da composição em cristais de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ obtidos pelo método de bridgman**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — ITA, São José dos Campos, 1996. 50, 51, 52, 54

SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **Zeitschrift für Metalkunde**, p. 70–72, 1942. 52, 53

SEMMA, E.; TIMCHENKO, V.; EL GANAOU, M.; LEONARDI, E. The effect of wall temperature fluctuations on the heat transfer and fluid flow occurring in a liquid enclosure. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 26, p. 547–557, 2005.

SPERANDIO, D. **Cálculo numérico características matemáticas e computacionais dos métodos numéricos**. São Paulo: Prentice Hall, 2003. ISBN 8587918745. 150

SPINELLI, J. E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb**. Tese (Tese de Doutorado) — UNICAMP, 2005. 54, 56

SWALIN, R. **Thermodynamics of solids**. New York, N.Y.: John Wiley and Sons, 1964. 171

TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 4, p. 428–437, 1953. ISSN 0001-6160. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053901266>>. 50, 51

TOLEDO, R. C. **Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre, "drop**

tube". 115 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — INPE, São José dos Campos, 2009. 30, 110, 111, 123

TOLEDO, R. C.; FREITAS, F. E.; AN, C. Y.; RIBEIRO, M. F.; BANDEIRA, I. N.; BOSCHETTI, C. Desenvolvimento de um forno para solidificação de materiais em foguetes de sondagem. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 2., 2011, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2011 A. 26, 28, 83, 84

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., 2011, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2011 B. 172

_____. Containerless solidification of eutectic pbSn alloy droplets in a drop tube. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1633–1637, 2012. Doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1633. 125, 155, 157

TOLEDO, R. C.; SILVA, S. A.; AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N. Study of the redistribution of solute in eutectic binary alloys. In: BRAZILIAN MRS MEETING, XI., 2012, Florianópolis/SCs. **Proceedings...** Florianópolis/SC, 2012 B. 172, 173

TURBBULL, D.; FISHER, J. C. Rate of nucleation in condensed systems. **J.Chem. Phys.**, v. 17, n. 71, 1949. 39

TURNBULL, D.; CECH, R. E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 8, p. 804–810, 1950. 107

VERHOEVEN, J. D.; GIBSON, E. D. The dendrite-to-composite transition in off-eutectic Sn-Pb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 4, n. 11, p. 2581–2590, 1973. 63

VERHOEVEN, J. D.; MASON, J. T.; TRIVEDI, R. The effect of convection on the dendrite to eutectic transition. **Metallurgical Transactions A**, v. 17A, p. 991–1000, 1986. xxiii, 58, 63, 64, 65, 67, 133

WANG, N.; CAO, C.; WEI, B. Solidification behaviour of silver-copper alloys in a drop tube. **Advances in Space Research**, v. 24, n. 10, p. 1257–1261, 1999. 107

WIKIPEDIA, THE FREE ENCYCLOPEDIA. **Runge-Kutta methods**. 2013 A. Disponível em:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Runge%E2%80%93Kutta_methods>.
Acesso em: 17 janeiro 2013. 150

_____. **Dimensionless quantity**. 2013 B. Disponível em:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Dimensionless_quantity>. Acesso em: 31
janeiro 2013. 177

WU, C. M. L.; YU, D. Q.; LAW, C. M. T.; WANG, L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth elements additions. **Materials Science and Engineering R**, v. 4, p. 1–44, 2004. 68

APÊNDICE A - CÁLCULO DE DENSIDADE DE LIGAS EUTÉTICAS BINÁRIAS

A obtenção da expressão geral para a densidade de ligas eutéticas $M_{1-x}N_x$, em função da composição x ($0 \leq x \leq 1$), é baseada na regra da mistura, onde são consideradas as aditividades das massas e dos volumes dos elementos constituintes, como aquelas usadas na dedução da equação geral para a densidade de ligas binárias isomorfas (AN et al., 1994). Também se considerava que as fases da liga eutética são formadas por elementos químicos puros M e N , e estes devem possuir as propriedades físicas e químicas semelhantes, como estrutura cristalina, raio atômico, eletronegatividade e valência. Caso contrário, ocorre a formação de fases intermediárias ou de compostos químicos. Por causa da relação existente entre a variação volumétrica e a entalpia de formação dos compostos, as reações exotérmicas podem provocar uma contração volumétrica de até aproximadamente 60% dos seus valores iniciais, impossibilitando o uso da regra da mistura (SWALIN, 1964).

Na regra da aditividade é considerada a ausência da variação do volume total durante a mistura. Desse modo, a densidade da liga eutética pode ser expressa por uma somatória linear dos produtos parciais de densidade e da fração volumétrica para cada componente. Assim, tem-se que:

$$\rho = f_M \rho_M + f_N \rho_N = \frac{m_M + m_N}{V_M + V_N}, \quad (\text{A.1})$$

onde ρ , f , m e V são, respectivamente, densidade, fração volumétrica, massa e volume.

Substituindo os volumes V_M e V_N pelos seus respectivos valores de densidade e de massa. Usando o recíproco da Equação (A.1), tem-se que:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_M} \frac{m_M}{m_M + m_N} + \frac{1}{\rho_N} \frac{m_N}{m_M + m_N}. \quad (\text{A.2})$$

A Equação (A.2) estabelece uma relação linear entre o recíproco da densidade e a fração de massa dos elementos M e N , dados, respectivamente, por $P_M = \frac{m_M}{m_M + m_N}$ e $P_N = \frac{m_N}{m_M + m_N}$, onde $P_M + P_N = 1$. Esta equação é útil para a determinação de densidade de ligas em função da fração de massa, sem o envolvimento direto da composição x .

Para introduzir a composição x como variável, a massa m correspondente a n átomos de um elemento é substituída por $m = \frac{nA}{N_0}$, onde A é a massa atômica e N_0 é o número de Avogadro ($= 6,02 \cdot 10^{23}$). Como a relação entre os átomos dos elementos M e N da liga é $\frac{n_N}{n_M} = \frac{x}{1-x}$, a relação entre as suas massas pode ser escrita como:

$$\frac{m_N}{m_M} = \frac{x}{1-x} \frac{A_N}{A_M}. \quad (\text{A.3})$$

Combinando as Equações (A.2) e (A.3), a densidade em que a composição x é a única variável, é finalmente expressa como:

$$\rho = \rho_M \frac{1 - \left(1 - \frac{A_N}{A_M}\right) x}{1 - \left(1 - \frac{A_N \rho_M}{A_M \rho_N}\right) x}, \quad (\text{A.4})$$

válida para $0 \leq x \leq 1$, onde as condições de contorno são $\rho_{(x=0)} = \rho_M$ e $\rho_{(x=1)} = \rho_N$.

Toledo et al. (2011 B) verificam a veracidade da Equação (A.4), utilizando-a para se determinar o valor da densidade de diversas ligas eutéticas e depois comparando com os valores encontrados na literatura. Concluem que a densidade obtida por meio da Equação (A.4) possui um erro em torno de apenas 0,1% em relação aos valores da literatura consultados.

A equação (A.4) também possibilita a determinação do perfil de composição longitudinal de cristais ou de ligas em geral, incluindo as eutéticas (TOLEDO et al., 2012 B). A amostra é fatiada em pedaços com espessura aproximada de 2 mm com a serra de disco ou de fio adiamantado, cortadas perpendicularmente à direção axial de solidificação, e após a determinação da densidade de cada fatia pelo método hidrostático (BOWMAN; SCHOONOVER, 1967), é possível o cálculo da composição média de cada uma delas por meio desta equação.

Determinação da densidade pelo método de Arquimedes

Pelo princípio de Arquimedes, todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido fica sujeito a uma força de empuxo E do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado (Figura A.1).

Assim sendo, $E = m_{fluido}g$, onde m_{fluido} é a massa do líquido deslocado e g a aceleração da gravidade, ainda, como $m_{fluido} = \rho_{fluido}V$, tem-se:

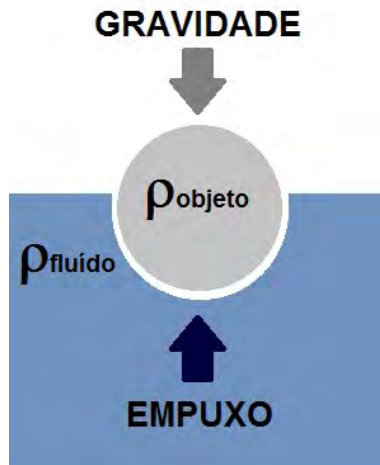


Figura A.1 - Forças que atuam segundo o princípio de Arquimedes.

$$E = \rho_{fluido} V g, \quad (A.5)$$

onde ρ_{fluido} é a densidade do fluido e V o volume do corpo submerso.

O volume do corpo que se encontra totalmente submerso pode ser expresso em função da sua massa m_S e da sua densidade ρ_S , como $V = \frac{m_S}{\rho_S}$. Substituindo V na Equação A.5, obtém-se:

$$E = \rho_{fluido} g \frac{m_S}{\rho_S}. \quad (A.6)$$

Como $E = m_{fluido} g$, igualando com a Equação A.6 e simplificando a expressão obtém-se:

$$\rho_S = \rho_{fluido} \frac{m_S}{m_{fluido}}, \quad (A.7)$$

que é a equação da densidade do sólido em função da sua massa e da massa do líquido deslocado.

Toledo et al. (2012 B) utilizaram uma máquina de corte Buehler ISOMET Low-Speed Saw modelo 11-1180-16, para cortar as amostras da liga $Pb_{70}Sn_{30}$ % p. na seção transversal em fatias de 1,5 a 2 mm de espessura ao longo de todo o seu

comprimento, numerando-as sequencialmente (Figura A.2).

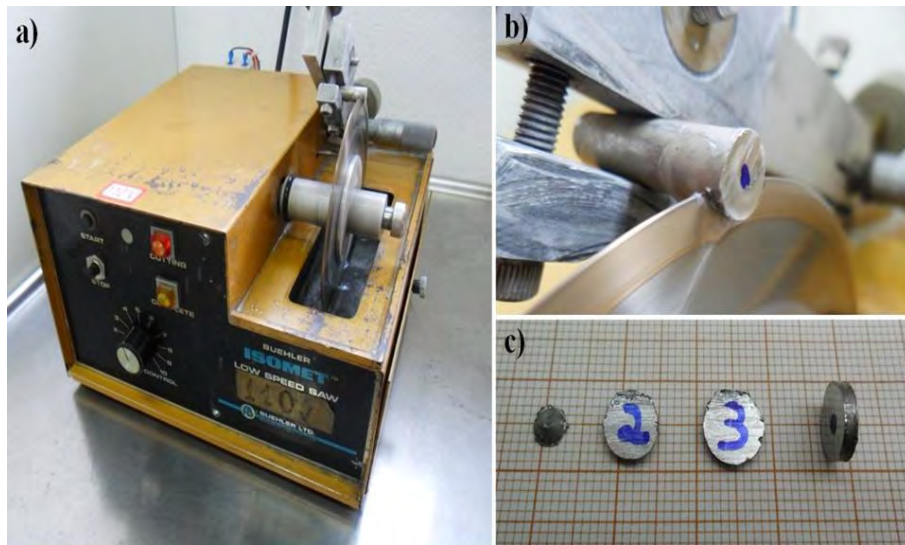


Figura A.2 - (a) Máquina de corte ISOMET; (b) Foto do corte; (c) Amostras cortadas na seção transversal.

Depois, utilizando-se uma balança analítica QUIMIS Q500L-210C e um aparato especial, constituído de uma cesta de malha metálica que conterá a amostra, é preso por um fio para ser mergulhado num béquer com líquido (Figura A.3), aplicaram o método de Arquimedes para determinar a densidade da cada fatia da amostra, obtendo o perfil de densidade da amostra.

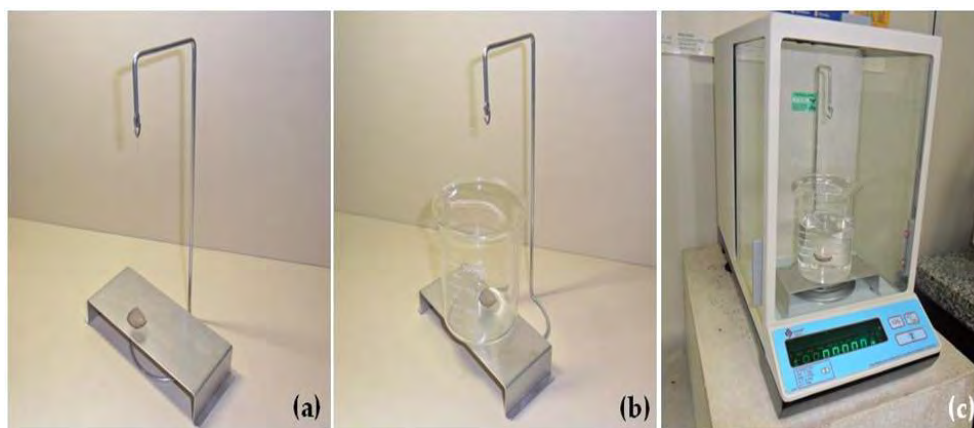


Figura A.3 - (a) e (b) Fotos ilustrativas do aparato para determinação da densidade; e (c) Foto do sistema montado em uma balança analítica (QUIMIS).

O experimento consiste na pesagem da massa real do corpo (m_S) e, posteriormente, da sua massa aparente (m_{ap}), quando se encontra imerso num béquer com tetracloreto de carbono (CCl_4). Para maior confiabilidade do resultado, o experimento foi repetido diversas vezes (10 medi es para m e m_{ap}) e aplicou-se um tratamento estatístico nos dados obtidos.

Utilizou-se um picn metro de 50 mL para se determinar a densidade do tetracloreto de carbono (CCl_4) e aferiu-se a temperatura ambiente do sistema, obtendo $\rho_{CCl_4} = 1,592781 \frac{g}{cm^3}$. Substituindo-se $m_{fluido} = m_S - m_{ap}$, na Equa o A.7, e adotando que $\rho_{fluido} = \rho_{CCl_4}$, tem-se:

$$\rho_S = \rho_{CCl_4} \frac{m_S}{m_S - m_{ap}}. \quad (A.8)$$

Determina-se a densidade de cada fatia da amostra aplicando-se a Equa o A.8. A Figura A.4, mostra o perfil de densidade da liga $Pb_{70}Sn_{30}$ % p. ao longo da amostra.

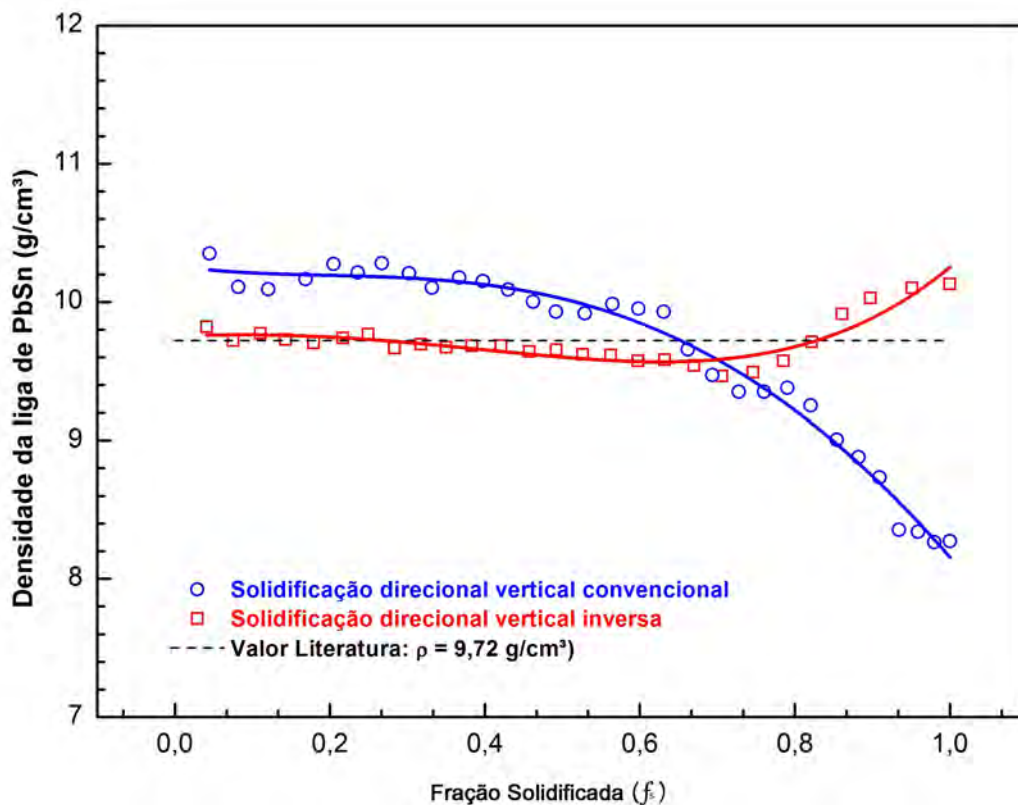


Figura A.4 - Perfis de densidade da liga $Pb_{70}Sn_{30}$ % p. solidificada pela técnica de solidifica o vertical convencional e inversa.

APÊNDICE B - NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Em análise dimensional, uma grandeza adimensional ou número adimensional é um número desprovido de qualquer unidade física que o defina - portanto é um número puro. Os números adimensionais definem-se como produtos ou quocientes de quantidades cujas unidades se cancelam. Dependendo do seu valor estes números têm um significado físico que caracteriza determinadas propriedades para alguns sistemas. (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010; WIKIPEDIA, 2013 B).

Número de Grashof

O número de Grashof (Gr), denominado em homenagem ao engenheiro alemão Franz Grashof, é um número adimensional da mecânica dos fluidos, que fornece a relação entre as forças de flutuação ou de empuxo e as forças viscosas (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). O número é definido por:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)l^3}{\nu^2}, \quad (\text{B.1})$$

onde g é a aceleração da gravidade; β é o coeficiente de dilatação térmica; T_s é a temperatura; T_∞ é a temperatura do fluido; l é o comprimento característico; e ν é a viscosidade cinemática.

Número de Marangoni

O número de Marangoni (Mg), denominado em homenagem ao físico italiano Carlo Giuseppe Matteo Marangoni, é um número adimensional proporcional ao quociente entre forças de tensão superficial (térmicas) e forças viscosas (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). É definido como:

$$Mg = -\frac{d\sigma}{dT} \frac{1}{\mu\alpha} l\Delta T, \quad (\text{B.2})$$

onde σ é a tensão superficial; μ é a viscosidade dinâmica; α é a difusividade térmica; l é o comprimento característico; e ΔT é a diferença das temperaturas.

Número de Nusselt

O número de Nusselt (Nu), denominado em homenagem ao engenheiro alemão Wilhelm Nusselt, relaciona as quantidades de calor transmitidas por convecção e por condução. Assim, 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 (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). O número de Nusselt é dado pela relação:

$$Nu = \frac{hl}{k}, \quad (\text{B.3})$$

onde h é o coeficiente de convecção; l é o comprimento característico; e k é a condutividade térmica do fluido.

O número de Nusselt também pode ser escrito em função de outros dois números adimensionais, o número de Reynolds e o número de Prandtl. Sendo assim, é comum expressar o Número de Nusselt como $Nu = f(Re, Pr)$.

Número de Péclet

O número de Péclet (Pe), denominado em homenagem ao físico francês Jean Claude Eugène Péclet, é definido como sendo a razão da taxa de advecção de uma grandeza física pelo fluxo à taxa difusão da mesma grandeza por um gradiente apropriado. No contexto do transporte de calor, o número de Péclet é equivalente ao produto do número de Reynolds e o número de Prandtl ($Pe = Re.Pr$). No contexto de espécies ou dispersão de massa, é o produto do número de Reynolds e o número de Schmidt ($Pe = Re.Sc$) (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010).

Para a difusão de calor (difusão térmica), o número de Péclet é definido como:

$$Pe = \frac{lv}{\alpha}. \quad (\text{B.4})$$

Para a difusão de partículas (difusão de massa), é definido por:

$$Pe = \frac{lv}{D}, \quad (\text{B.5})$$

onde l é o comprimento característico; v é a velocidade; D é o coeficiente de difusão

de massa; e α é a difusidade térmica.

Número de Prandtl

O número de Prandtl (Pr), denominado em homenagem ao físico alemão Ludwig Prandtl, é um número adimensional que aproxima a razão de difusividade de momento (viscosidade cinemática) e difusividade térmica de um fluido, expressando 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 (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). É definido como:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{c_p \mu}{k}, \quad (\text{B.6})$$

onde ν é a viscosidade cinemática; α é a difusividade térmica; c_p é o calor específico; μ é a viscosidade dinâmica; e k é a condutividade térmica.

Número de Rayleigh

O número de Rayleigh (Ra), denominado em homenagem ao matemático e físico inglês John William Strutt, conhecido como 3º Barão Rayleigh, é um número adimensional associado com os fluxos conduzidos por empuxo (também conhecidos como convecção livre ou convecção natural). O número de Rayleigh define o tipo de transferência de calor predominante no fluido analisado. Quando o número de Rayleigh é menor que o valor crítico para aquele fluido a transferência é por condução, e, quando é maior, é por convecção (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010).

O número de Rayleigh é definido como o produto do número de Grashof e o número de Prandtl. Para a convecção livre próximo a uma parede vertical, este número é dado por:

$$Ra = Gr Pr = \frac{g \beta (T_s - T_\infty) l^3}{\nu \alpha}, \quad (\text{B.7})$$

onde g é a aceleração da gravidade; β é o coeficiente de dilatação térmica; T_s é a temperatura; T_∞ é a temperatura do fluido; l é o comprimento característico; ν é a viscosidade cinemática; e α é a difusividade térmica.

Número de Reynolds

O número de Reynolds teve seu conceito introduzido por George Gabriel Stokes em 1851. Porém, é assim denominado em homenagem ao físico e engenheiro hidráulico irlandês Osborne Reynolds que popularizou seu uso em 1883. É um número adimensional que relaciona as forças de inércia e as de viscosidade. Quando as forças de inércia ultrapassam as de viscosidade, o escoamento passa de laminar para turbulento (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). É expressado como:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{v l}{\nu}, \quad (\text{B.8})$$

onde ρ é a densidade do fluido; v é a velocidade média do fluido; l é a longitude característica do fluxo (o diâmetro para o fluxo no tubo); μ é a viscosidade dinâmica do fluido; e ν é a viscosidade cinemática do fluido.

Número de Schmidt

O número de Schmidt (Sc), denominado em homenagem ao engenheiro alemão Ernst Heinrich Wilhelm Schmidt, é um número adimensional definido como a razão de difusividade de momento (viscosidade) e difusividade de massa, e é usada para caracterizar fluxos de fluidos nos quais existem simultaneamente processos de difusão de momento e massa (BIRD et al., 2004; INCROPERA et al., 2008; ÇENGEL, 2010). É expresso como:

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D}, \quad (\text{B.9})$$

onde ν é a viscosidade cinemática; D é o coeficiente de difusão de massa; μ é a viscosidade dinâmica do fluido, e ρ é a densidade do fluido.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

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

Manuais Técnicos (MAN)

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

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.

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.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

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

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

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

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.

Pré-publicações (PRE)

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