



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15736-TDI/1482

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA METÁLICA
EUTÉTICA BiInSn EM AMBIENTE DE
MICROGRAVIDADE UTILIZANDO TUBO DE QUEDA
LIVRE, "DROP TUBE"**

Rafael Cardoso Toledo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Chen Ying An, aprovada em 02 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.24.06>>

INPE
São José dos Campos
2009

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) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

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

Membros:

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

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

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

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

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15736-TDI/1482

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA METÁLICA
EUTÉTICA BiInSn EM AMBIENTE DE
MICROGRAVIDADE UTILIZANDO TUBO DE QUEDA
LIVRE, "DROP TUBE"**

Rafael Cardoso Toledo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Chen Ying An, aprovada em 02 de março de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/02.26.15.24.06>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Toledo, Rafael Cardoso .
T575e Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre, "drop tube" / Rafael Cardoso Toledo . – São José dos Campos : INPE, 2009.
115p. ; (INPE-15736-TDI/1482)

Dissertação (Mestrado em Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
Orientadora : Dra. Chen Ying An.

1. Microgravidade. 2. Tubo de queda livre. 3. Liga eutética.
4. Solidificação. I.Título.

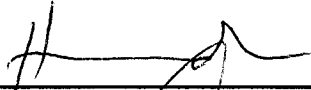
CDU 620.018

Copyright © 2009 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, microfilmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 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, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, 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 Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Irajá Newton Bandeira



Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Chen Ying An



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Carlos Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJC Campos - SP



Aluno (a): Rafael Cardoso Toledo

São José dos Campos, 02 de março de 2009

*"Tudo é loucura ou sonho no começo.
Nada do que o homem fez no mundo
teve início de outra maneira – mas
já tantos sonhos se realizaram que
não temos o direito de duvidar
de nenhum."*

Monteiro Lobato (WIKIQUOTE, 2009)

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

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Chen Ying An, pela dedicação e pelos esforços empregados para que este trabalho se concretizasse, pelas experiências compartilhadas por meio de sua orientação competente e dinâmica e, sobretudo, por sua amizade.

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.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

À Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Comando-Geral de Tecnologia Espacial (CTA) pela realização do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para esta dissertação.

Aos Srs. Francisco Augusto Ferreira e Marcelo Brison de Mattos, pelas várias horas dedicadas de auxílio no laboratório de química e nos ensaios realizados nesta dissertação.

À Maria Lúcia Brison, do LAS, pela dedicação, paciência e competência no trabalho com as imagens MEV deste trabalho, assim como nas análises feitas por EDS.

Aos professores do 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. Agradeço pelos momentos alegres, pela ajuda e incentivo.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo solidificar uma liga metálica em ambiente de microgravidade, utilizando-se o tubo de queda livre, *drop tube*, do LAS/CTE – INPE, bem como a análise das amostras solidificadas utilizando técnicas de caracterização envolvendo massa específica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). É realizada uma investigação das diferenças existentes entre as microestruturas das amostras obtidas em microgravidade e em gravidade normal, sendo que material escolhido para este trabalho é a liga ternária eutética $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ (% em peso), que pode ser utilizado como liga de solda e na fabricação de fusíveis, e tem como principal característica o seu baixo ponto de fusão, de aproximadamente 60 °C. O estudo dessa liga também é útil para a elaboração de projetos para a realização de experiências em ambientes com longa duração de microgravidade, como na Estação Espacial Internacional (ISS) ou nos ônibus espaciais, onde por causa da presença de tripulação os requisitos de segurança e de seleção de materiais embarcados são extremamente rigorosos. A liga utilizada neste trabalho é um excelente candidato para estes ambientes restritos, por apresentar baixa temperatura de fusão e também ser livre de elementos tóxicos, como o chumbo e o cádmio, que normalmente estão presentes em outras ligas de mesmo propósito.

STUDY OF SOLIDIFICATION OF BiInSn EUTECTIC METAL ALLOY AT THE MICROGRAVITY ENVIRONMENT USING A DROP TUBE

ABSTRACT

This work aims to solidify a metal alloy in a microgravity environment using a drop tube, at LAS/CTE – INPE, as well as analysis of the solidified samples using techniques of characterization involving density, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Also it is evaluated the differences between the microstructures of the samples obtained under microgravity and at normal gravity. The material chosen for this work is a ternary eutectic alloy $\text{Bi}_{32.5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16.5}$ wt.%, which can be used as a solder alloy and fuses for electric protection, and its main characteristic is a low melting point by around 60 °C. This alloy will also be useful for experiments in restricted environments like at International Space Station (ISS) or at space shuttle, where because the presence of crew, the security requirements and selection of shipped materials are very strict. The alloy used in this work is an excellent candidate for work in restricted environments, by presenting low temperature of fusion and also be free of toxic elements such as lead and cadmium, which are normally present in other alloys of the same purpose.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1. Fundamentos da solidificação	33
2.1.1. Ponto de fusão	33
2.1.2. Super-resfriamento térmico	34
2.1.3. Nucleação	36
2.1.4. Crescimento	44
2.1.5. Ligas eutéticas	45
2.1.6. Diagrama de equilíbrio de fases ternário	49
2.2. Revisão bibliográfica	51
2.2.1. Tubo de queda livre	51
2.2.2. Soldas de baixa temperatura	59
2.2.3. Liga ternária BiInSn	60
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
3.1. Obtenção das amostras em microgravidade	65
3.2. Preparação da liga eutética BiInSn	69
3.3. Preparação das amostras para análises microestruturais	70
4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA EUTÉTICA BiInSn	73
4.1. Determinação da massa específica	73
4.2. Determinação do calor específico	75
4.3. Microscopia eletrônica de varredura	78
4.4. Difração de raios X (DRX)	90

5. CONCLUSÃO	95
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A – TEORIA DE ERROS	107
APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS COLETADOS DO JCPDS	111
ANEXO A – PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS	115

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 – Meios de acesso à microgravidade	26
1.2 – Torre de queda livre de Bremen/Alemanha.....	27
1.3 – Avião em vôo parabólico	28
1.4 – (a) Esquema de uma missão típica do VS-30; (b) Foguetes de sondagem brasileiros para microgravidade	29
1.5 – Satélite de reentrada russo Photon	30
1.6 – Ônibus Espacial Columbia na torre de lançamento.....	31
1.7 – Atlantis acoplada na estação espacial MIR.....	31
1.8 – Estação Espacial Internacional	32
2.1 – 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.	36
2.2 – Evolução da variação total de energia livre com o raio do embrião do núcleo.	38
2.3 – Evolução da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com super-resfriamento.....	39
2.4 – Variação da taxa de nucleação com o super-resfriamento : (a) líquidos não viscosos como os metais e (b) líquidos viscosos como os vidros e polímeros.	41
2.5 – Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea.	42
2.6 – Tipos de interface sólido/líquido: (a) rugosa ou difusa; (b) lisa ou facetada.	44
2.7 – (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representações esquemáticas das microestruturas possíveis em função da composição de cada liga.....	46
2.8 – (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética.....	47
2.9 – Diagrama de equilíbrio de fase ternário.....	49
2.10 – Esquema da construção de um diagrama de equilíbrio de fase ternário tridimensional.....	50
2.11 – Representação de um diagrama de equilíbrio de fase ternário bidimensional.....	51
2.12 – Esquema básico de um tubo de queda livre.....	52
2.13 – Super-resfriamento máximo determinado experimentalmente por Turnbull e Cech (x) e por Perepezko (o).....	54
2.14 – Mecanismo de transição do crescimento eutético	57
2.15 – Esquema do tubo de queda livre de 3 m de Yanshan	58
2.16 – Diagrama de fases das ligas Bi-In, In-Sn e Bi-Sn.....	61
2.17 – Diagrama ternário bidimensional da liga BiInSn.....	62
3.1 – (a) Drop tube de 3 m do INPE e (b) Diagrama do sistema do Drop tube.	65
3.2 – Esquema do sistema do forno do Drop tube.	66

3.3 – Imagens obtidas do MEV das gotículas (a), (b) e (c) por elétrons secundários e (d), (e) e (f) por elétrons retro-espalhados.....	67
3.4 – Curva de resfriamento do $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ (% p.) no Drop tube.	68
3.5 – Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no Drop tube.	68
4.1 – (a) e (b) Fotos ilustrativas do aparato de determinação da massa específica e (c) Foto do sistema montado em uma balança analítica.....	73
4.2 – Massa específica da liga e de seus elementos constituintes.	75
4.3 – Análise térmica, variação do calor específico (C_p) da amostra.....	76
4.4 – Análise térmica, ponto de fusão da amostra	77
4.5 – Calor específico da liga e de seus elementos constituintes.	78
4.6 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X.....	80
4.7 – Imagens obtidas por MEV das gotículas (μg) de BiInSn , com aumento de: (a), (b) e (c) de 500x; (d), (e), (f), (g), (h) e (i) de 2000x; (j), (k) e (l) de 5000x.	81
4.8 – Imagens obtidas por MEV das esferas (1g) de BiInSn , com aumento de: (a) de 100x; (b) de 200x; (c) de 500x; (d) e (e) de 1000x; (f), (g), (h) e (i) de 2000x; (j), (k) e (l) de 5000x.....	82
4.9 – Imagens obtidas por MEV das placas (1g) de BiInSn , com aumento de: (a), (b) e (c) de 500x; (d), (e) e (f) de 1000x; (g), (h) e (i) de 2000x; (j), (k) e (l) de 5000x.....	83
4.10 – Espectro por energia dispersiva da Fase Clara.....	85
4.11 – Espectro por energia dispersiva da Fase Escura A.....	85
4.12 – Espectro por energia dispersiva da Fase Escura B.....	86
4.13 – Resultado EDS para Fase Clara	87
4.14 – Resultado EDS para Fase Escura A	87
4.15 – Resultado EDS para Fase Escura B	88
4.16 – Difrátômetro convencional PHILIPS PW 1830 / 40	91
4.17 – Difratoograma da amostra.....	92
B.1 – Difratoograma do Bi	111
B.2 – Difratoograma do In	111
B.3 – Difratoograma do Sn – Cúbico Face Centrada (FCC)	112
B.4 – Difratoograma do Sn – Tetragonal.....	112
B.5 – Difratoograma do BiIn_2	113
B.6 – Difratoograma do In_3Sn	113
B.7 – Difratoograma do InSn_4	114
B.8 – Difratoograma do SnBi	114

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1 – Relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido	48
2 – Características dos elementos constituintes da liga	63
3 – Ataque químico dos elementos constituintes da liga	69
4 – Ataques químicos testados na liga	72
5 – Valores da massa real e aparente do monólito da liga.....	74
6 – Resultado estatístico do EDS das amostras	86
7 – Posição e intensidade relativa dos picos da amostra.....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AEB	- Agência Espacial Brasileira
AMR	- Divisão de Materiais / CTA
CAPES	- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CTA	- Comando-Geral de Tecnologia Espacial
CTE	- Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores / INPE
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- Análise Térmica Diferencial
EADC	- <i>HP's Eletronic Assembly Development Center</i>
EDS	- Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço / CTA
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISS	- <i>International Space Station</i>
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais / INPE
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MIR	- Estação Espacial Soviética
NASA	- <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
XRD	- Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

g	-	aceleração da gravidade ou grama
μg	-	microgravidade
atm	-	atmosfera
$^{\circ}C$	-	grau celsius
cal	-	caloria
h	-	hora
K	-	kelvin
m	-	metro ou massa
min	-	minuto
Pa	-	pascal
s	-	segundo
T	-	temperatura
T_F	-	temperatura de fusão
G	-	energia livre de Gibbs
G_L	-	energia livre da fase líquida
G_S	-	energia livre da fase sólida
H	-	entalpia
S	-	entropia
L	-	calor latente
L_F	-	calor latente de fusão
ΔT_R	-	super-resfriamento térmico
Δ	-	variação
T_R	-	temperatura de super-resfriamento
ΔG_V	-	variação da energia livre do volume
ΔG_S	-	variação da energia livre da superfície
D	-	coeficiente de difusão
r	-	raio
r_c	-	raio crítico
σ_{SL}	-	energia superficial da interface sólido/líquido
ΔG_c	-	energia livre crítica
I	-	taxa de nucleação
a	-	distancia entre um átomo na fase líquida e um embrião sólido
C_L	-	número de átomos no líquido
k	-	constante de Boltzmann
σ_{ST}	-	energia superficial da interface sólido/substrato
σ_{LT}	-	energia superficial da interface líquido/substrato
θ	-	ângulo de molhamento ou ângulo de difração
V	-	volume
C_a	-	número de átomos na superfície do substrato
α	-	constante adimensional de Jackson ou solução sólida
p	-	proporção de átomos ordenados
R	-	constante dos gases
ΔS_F	-	entropia de fusão

β	-	solução sólida
χ	-	fração cristalina
d	-	diâmetro, massa específica ou distância entre planos cristalinos
δG	-	gradiente de temperatura
v	-	taxa de crescimento
π	-	número Pi
m_{ap}	-	massa aparente
d_{H_2O}	-	massa específica da água
$d_{monólito}$	-	massa específica do monólito
d_{BiInSn}	-	massa específica da liga de BiInSn
C_p	-	calor específico
λ	-	comprimento de onda
σ_p	-	desvio-padrão
σ_a	-	incerteza da grandeza primária a
$y; a; b; c$	-	grandezas primárias
$\frac{\partial y}{\partial a}$	-	dependência da grandeza primária y em relação à grandeza primária a
% at.	-	percentagem atômica
% p.	-	percentagem peso

1. INTRODUÇÃO

O ambiente espacial é caracterizado pelo vácuo, radiações provenientes das estrelas e de outras fontes, e da aparente ausência de gravidade devido ao efeito da imponderabilidade. Este último, também chamado de microgravidade, possibilita a realização de experimentos científicos para observação de fenômenos que normalmente na Terra seriam minimizados pela ação da gravidade (HAMACHER, 1987; AEB, 2008).

As experiências envolvendo a solidificação de metais e de ligas são fortemente influenciadas pela ação da gravidade desde as etapas iniciais de nucleação e de crescimento de grãos. Este fato faz da gravidade uma variável independente nas teorias de solidificação, principalmente nos estudos de segregação, estabilidade morfológica e crescimento celular e dendrítico de grãos (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; HURLE *et al.*, 1987; AUTHIER *et al.*, 1987 e FAVIER *et al.*, 1987).

Em ambientes de microgravidade a pressão hidrostática é quase inexistente o que permite que líquidos sejam confinados unicamente por sua tensão superficial, oferecendo assim a possibilidade de fusão e solidificação de materiais sem haver contato físico com as paredes do recipiente (cadinho). Desse modo, esse tipo de processo de solidificação permite a eliminação da principal fonte de nucleação heterogênea do material.

A viabilidade de se produzir em ambientes de microgravidade super-resfriamentos prolongados, seguidos por uma solidificação rápida, faz com que novas perspectivas de investigações experimentais e desenvolvimento de materiais se tornem viáveis, tais como: o estudo da nucleação; da solidificação de amostras volumosas com altos super-resfriamentos; a formação de fases metaestáveis e/ou amorfas durante o super-resfriamento (FAVIER *et al.*, 1987).

A exposição de longa duração à uma gravidade quase nula é uma situação que não pode ser reproduzida na Terra, uma vez que a força da gravidade, que é uma das quatro forças fundamentais da física (as outras são: eletromagnética, nuclear fraca e nuclear forte), não pode simplesmente ser “desligada”.

Existem vários meios para o acesso ao ambiente de microgravidade, que são denominados de: torres e tubos de queda livre, queda a partir de balões, aviões em vôos parabólicos, foguetes de sondagem, satélites, ônibus espacial e estações espaciais (Figura 1.1).

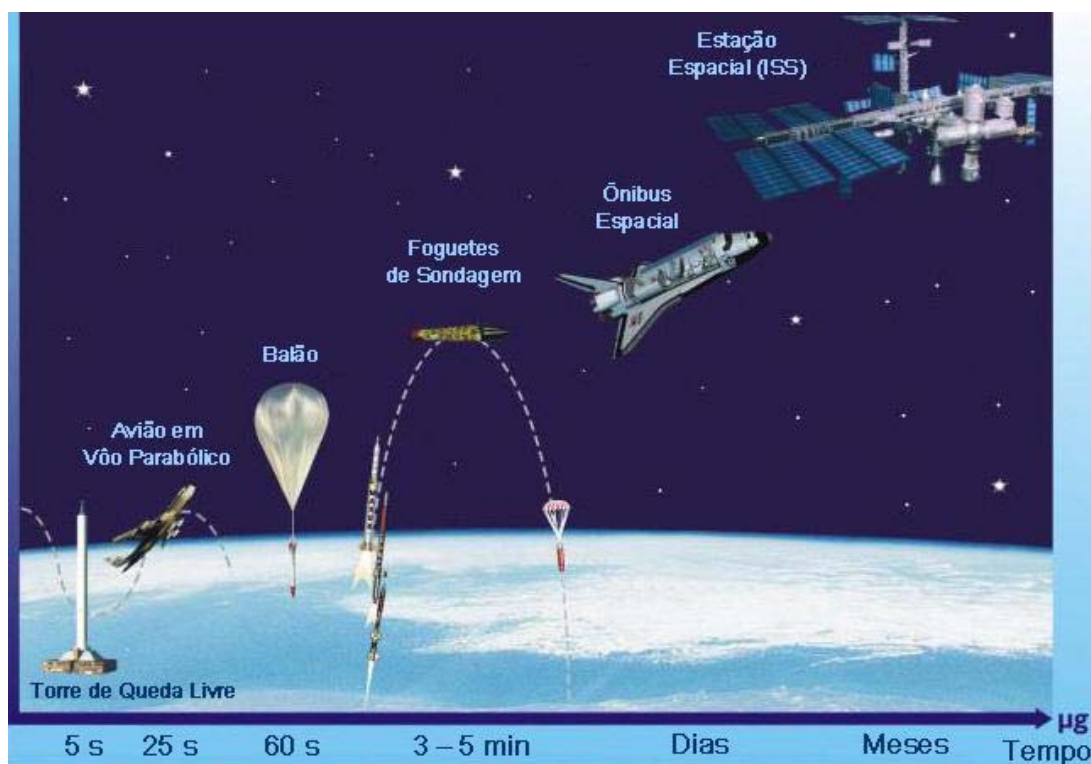


Figura 1.1 – Meios de acesso à microgravidade
Fonte: adaptado Defesa@net. (2006)

As torres e tubos de queda livre (Figura 1.2) são construções verticais onde, do seu interior soltam-se experimentos em quedas livres. A diferença entre as torres e os tubos são suas dimensões, uma vez que 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 os mesmos são geralmente submetidos sob vácuo ou em atmosfera controlada durante os experimentos.

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 1.2 – Torre de queda livre de Bremen/Alemanha
Fonte: CADMOS. (2007)

Os aviões e os foguetes de sondagem (Figura 1.3 e Figura 1.4) são lançados de modo que possam realizar trajetórias parabólicas, sendo que a diferença entre esses dois métodos é a altura máxima que atingem. Enquanto nos aviões é cerca de 9 quilômetros, a dos foguetes é superior a da atmosfera terrestre, influenciando significativamente no tempo e no nível de microgravidade. Os aviões atingem os 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^{-4} g durante 4 a 7 minutos (BANDEIRA, 2002; CADMOS, 2007).

Entre os foguetes de sondagem, destacamos os projetos brasileiros: VS-30, VS-30/ORION, VSB-30 e VS-40. Que têm como característica comum o fato de serem bi-estágio à propulsão sólida não controlada, com exceção do VS-30 que é mono-estágio, e são estabilizados aerodinamicamente por empenas (BANDEIRA, 2002; AEB, 2008 e IAE, 2008).

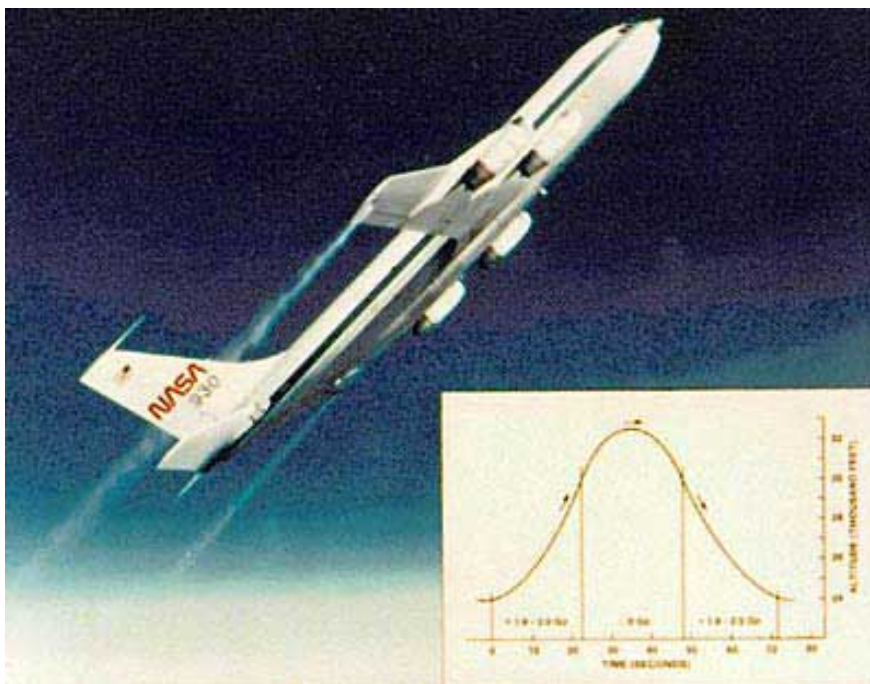


Figura 1.3 – Avião em vôo parabólico
Fonte: PHYSICS CENTRAL. (2002)

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 devido à 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 vôos tripulados ou não.

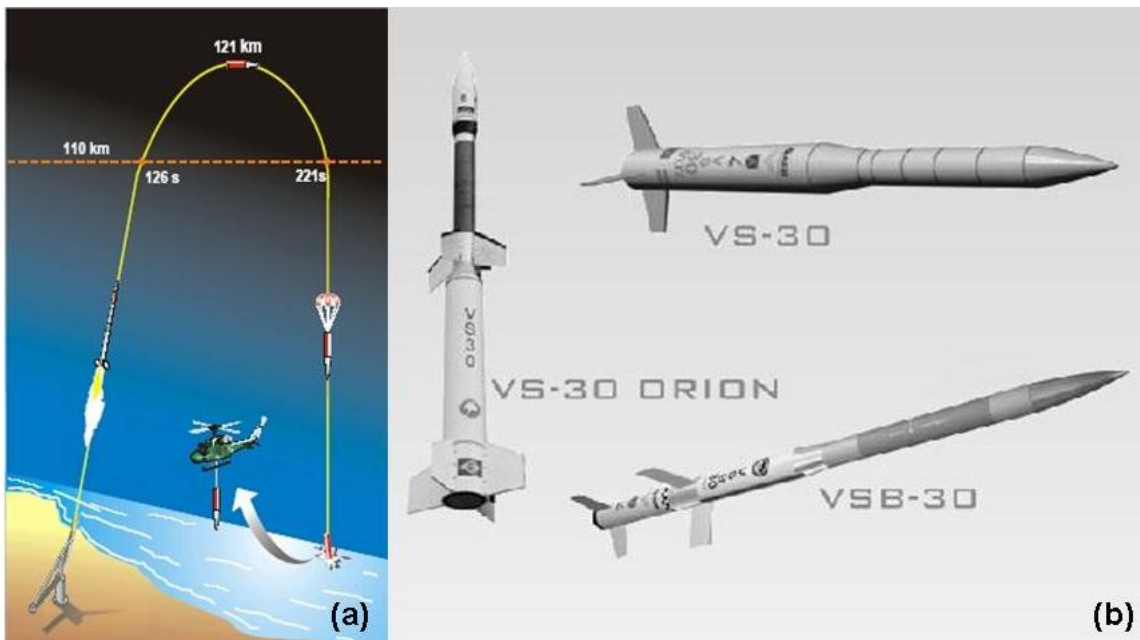


Figura 1.4 – (a) Esquema de uma missão típica do VS-30; (b) Foguetes de sondagem brasileiros para microgravidade.
 Fonte: CORRÊA JUNIOR. (2006)

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 (HAMACHER *et al.*, 1987 e AEB, 2008).

Os satélites (Figura 1.5) 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.

Entre os satélites, destacamos o projeto brasileiro SARA (Satélite de Reentrada Atmosférica), que está em fase de desenvolvimento no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE). O SARA consiste de uma plataforma suborbital de 350 kg, a ser lançada por um veículo de sondagem VS-40 modificado e está destinado a operar em órbita circular terrestre de 300 km de altitude por um período máximo de 10 dias (IAE, 2008).



Figura 1.5 – Satélite de reentrada russo Photon
Fonte: CADMOS. (2007)

Os ônibus e as estações espaciais (Figuras 1.6 a 1.8) 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.



Figura 1.6 – Ônibus Espacial Columbia na torre de lançamento
Fonte: NASA. (1981)

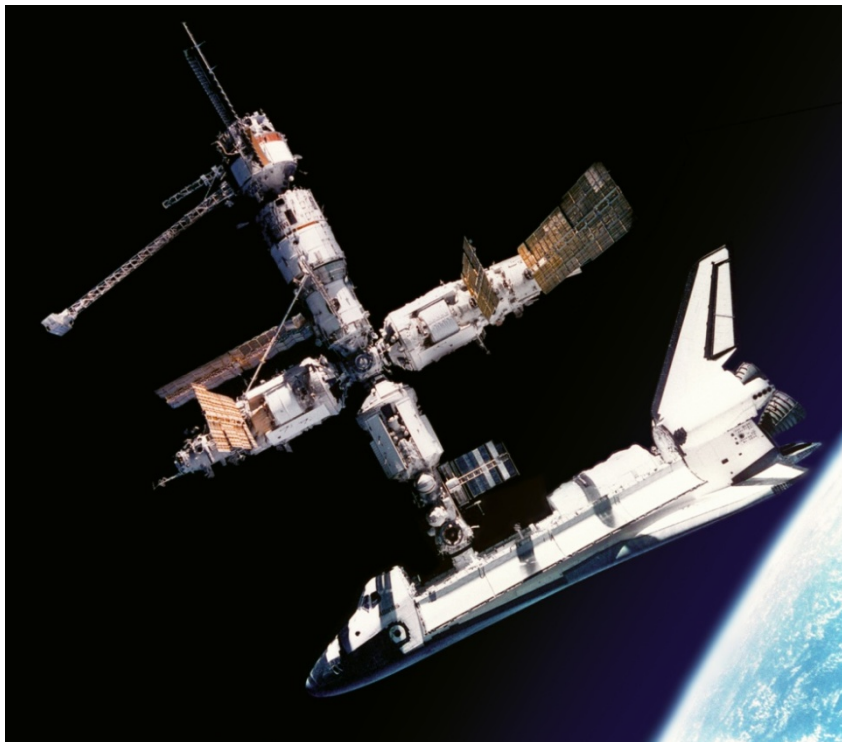


Figura 1.7 – Atlantis acoplada na estação espacial MIR
Fonte: NASA. (1995)

As atividades realizadas dentro destas espaçonaves também influem na alteração da gravidade no seu interior. Elas são geralmente as vibrações de natureza aleatória (*g-jitter*) que podem variar de 10^{-2} até $10^{-6}g$, oriundas dos movimentos dos astronautas e das manobras de correção de órbita da nave. Todos os tipos de perturbações devem ser cuidadosamente considerados durante o planejamento e a realização de um experimento dentro desses veículos.



Figura 1.8 – Estação Espacial Internacional
Fonte: CADMOS. (2007)

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. 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 macroscópicas 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, 1978; GARCIA, 2007).

2.1.1. 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, 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:

$$(S_L - S_S) = \frac{(H_L - H_S)}{T_F}. \quad (2.1)$$

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 (2.1), tem-se que:

$$\Delta S = \frac{L}{T_F}. \quad (2.2)$$

A equação (2.2) 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. Uma vez que a diferença de ordenação entre um sólido e outro são muito menores que a existente entre um sólido e um líquido, com isso, a variação em entropia, não influencia diretamente a estrutura do sólido por ocasião da transformação líquido/sólido.

2.1.2. 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 (ΔT_R), *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 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 (FAVIER *et al.*, 1987).

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 2.1.

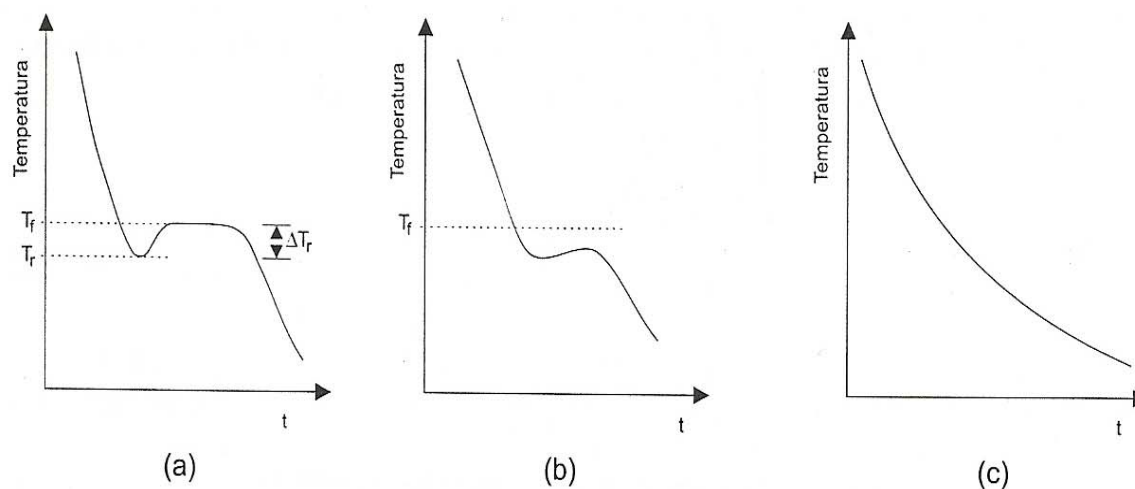


Figura 2.1 – Casos típicos de curvas de resfriamento: (a) elemento puro com super-resfriamento nítido; (b) mesma situação anterior sem retorno ao ponto de fusão e (c) sólido amorfo.
 Fonte: GARCIA. (2007)

2.1.3. 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, 1978).

2.1.3.1. 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 níveis de temperatura abaixo do ponto de fusão (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 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 a 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, forma-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:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T_R}{T_F} + 4\pi r^2 \sigma_{SL}, \quad (2.3)$$

onde L é o calor latente de fusão, ΔT_R o super-resfriamento e σ_{SL} é a energia superficial sólido/líquido. Na Figura 7, 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.

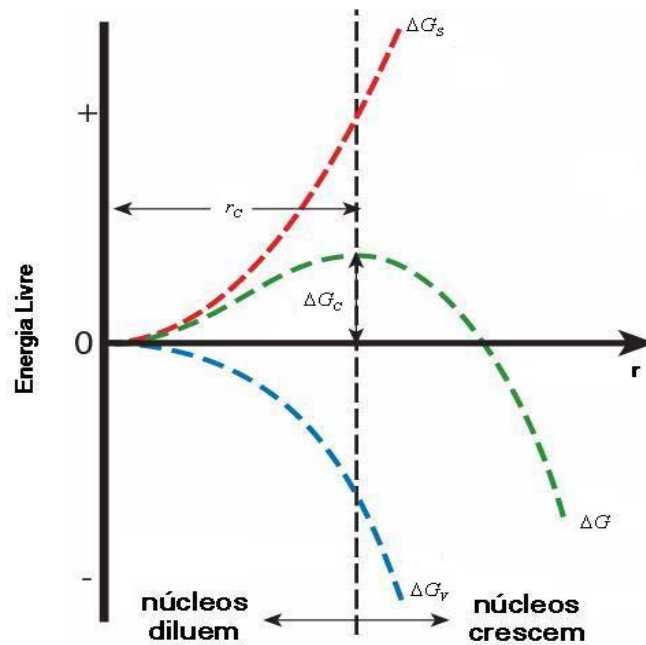


Figura 2.2 – Evolução da variação total de energia livre ΔG com o raio do embrião do núcleo.
Fonte: adaptado CHALMERS. (1964)

Sabe-se que o sistema tende à maior estabilidade ao decrescer sua energia livre. Assim, ao analisar a curva da Figura 2.2, 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 ΔG_c 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 (2.3) em função do raio e igualando-se o resultado a zero. Assim, obtém-se:

$$r_c = \frac{2 \sigma_{SL} T_F}{L \Delta T_R}. \quad (2.4)$$

Desta forma, o valor da energia livre crítica pode ser obtido combinando-se as equações (3) e (4), resultando em:

$$\Delta G_c = \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_F^2}{3 (L \Delta T_R)^2}. \quad (2.5)$$

A análise das equações (2.4) e (2.5) 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 2.3, 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.

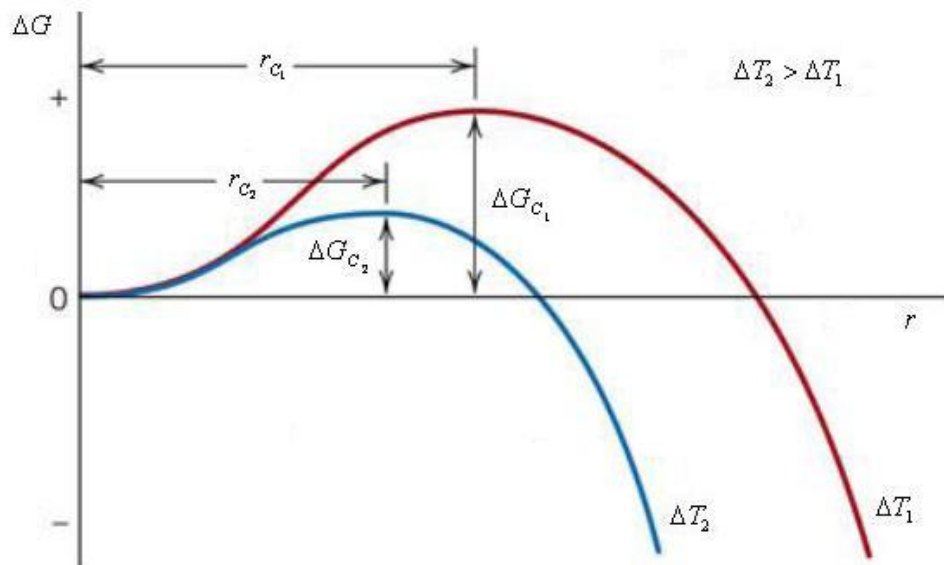


Figura 2.3 – Evolução da variação da energia livre crítica ΔG_c e do raio crítico r_c do núcleo com super-resfriamento.
Fonte: adaptado CHALMERS. (1964)

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 *et al.*, 1949; FLEMINGS, 1974), proposta originalmente para a condensação de gotas líquidas a partir do vapor, pode ser escrita na forma:

$$I = \left(\frac{D}{a^2}\right) \left(\frac{4\pi r_C^2}{a^2}\right) C_L \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT}\right), \quad (2.6)$$

onde I é a taxa de nucleação (núcleos/m³s); 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/m³ no líquido; D é o coeficiente de difusão do líquido (m²/s); k é a constante de *Boltzmann* (= 1,38x10⁻²³ J/K) e T é a temperatura de nucleação ($T_F - \Delta T_R$).

Para materiais não viscosos como os metais, podem-se assumir alguns valores típicos para a equação (2.6), que pode ser reescrita na forma:

$$I \cong 10^{40} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_F^2}{3(L\Delta T_R)^2 kT}\right). \quad (2.7)$$

A forma da equação (2.6) 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 2.4.

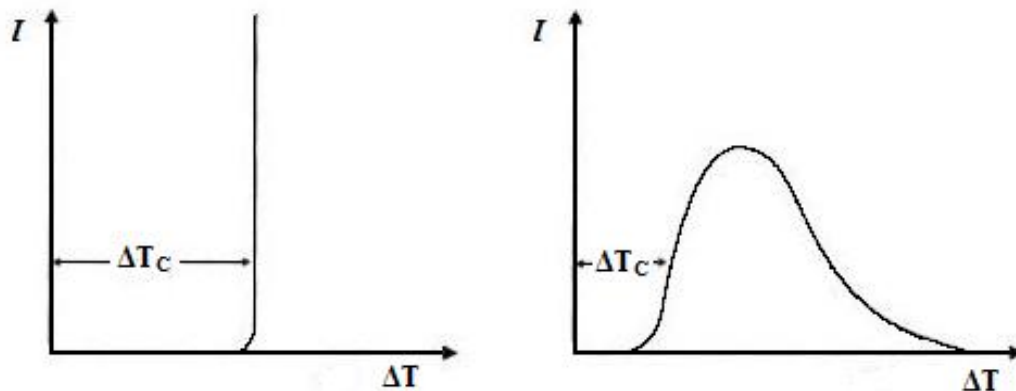


Figura 2.4 – Variação da taxa de nucleação I com o super-resfriamento ΔT_R :
 (a) líquidos não viscosos como os metais e (b) líquidos viscosos como os vidros e polímeros.
 Fonte: GARCIA. (2007)

2.1.3.2. Nucleação heterogênea

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido com o auxílio de algum tipo de estimulante energético externo, tais como 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, 1978; GARCIA, 2007).

Sob essas condições, pode se considerar que o núcleo surge na forma de uma calota esférica, sobre um substrato plano, conforme o esquema da Figura 2.5, 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.

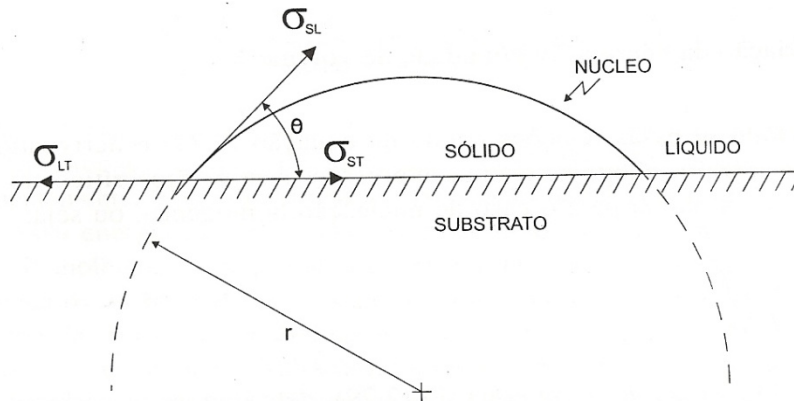


Figura 2.5 – Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea.
Fonte: GARCIA. (2007)

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

$$\Delta G = S_{SL} \sigma_{SL} + S_{ST} (\sigma_{st} - \sigma_{LT}) + V \Delta G_V, \quad (2.8)$$

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 (2.8) em relação ao raio e igualando-se a zero, chega-se à equação (2.4) que define o raio crítico de um núcleo sólido. Substituindo a equação (2.4) na equação (2.8), determina-se a variação crítica de energia livre para nucleação heterogênea, dada por:

$$\Delta G_C = \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_F^2}{3 (L \Delta T_R)^2} \left[\frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]. \quad (2.9)$$

Percebe-se que essa última expressão difere da obtida para nucleação homogênea, equação (2.5), pelo fator $f(\theta) = 1/4(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$. 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:

$$I = \left(\frac{D}{a^2} \right) \left(\frac{2 \pi r_c^2 (1 - \cos \theta)}{a^2} \right) C_a \exp \left[\left(- \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_F^2}{3 (L \Delta T_R)^2 k T} \right) f(\theta) \right], \quad (2.10)$$

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.

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 (10), pode-se reescrevê-la da forma:

$$I = 10^{30} \exp \left[\left(- \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_F^2}{3 (L \Delta T_R)^2 k T} \right) f(\theta) \right]. \quad (2.11)$$

2.1.4. 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 2.6: a interface rugosa ou difusa e a interface lisa ou facetada (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 1978; 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.

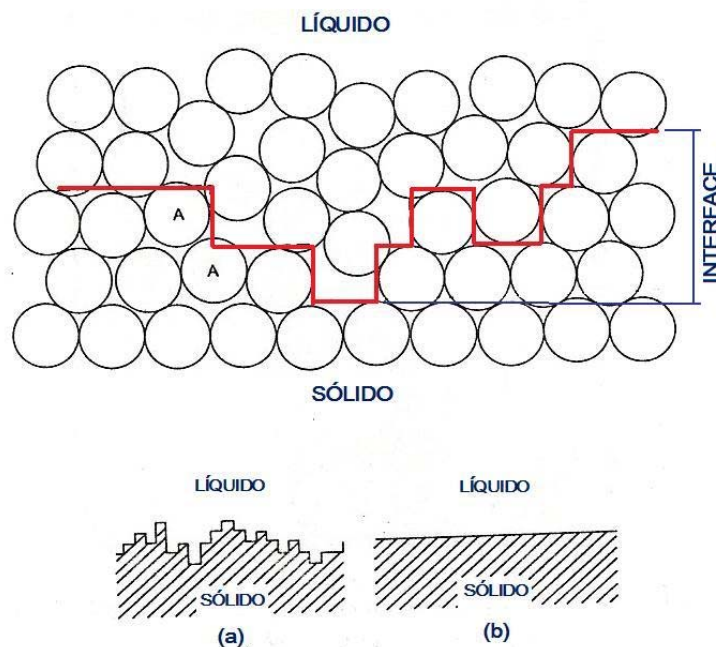


Figura 2.6 – Tipos de interface sólido/líquido: (a) rugosa ou difusa; (b) lisa ou facetada.

Fonte: Adaptado GARCIA. (2001)

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:

$$\frac{\Delta G_s}{N k T_F} = \alpha p(1-p) + p \ln p + (1-p) \ln(1-p), \quad (2.12)$$

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

$$\alpha = \frac{L}{RT_F} = \frac{\Delta S_F}{R}, \quad (2.13)$$

onde L é o calor latente de fusão; R é a constante dos gases ($= 8,31$ J/molK) e ΔS_F é a entropia de fusão.

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 . Admite-se que $\alpha \leq 2$ caracteriza a interface difusa; $\alpha \geq 5$ caracteriza a interface facetada e, na faixa intermediária, $2 < \alpha < 5$, o crescimento dá-se de forma complexa caracterizando uma mistura da interface difusa e facetada.

2.1.5. Ligas eutéticas

São ligas que têm como propriedade marcante apresentarem composições únicas, que possuem um ponto de fusão menor do que os apresentados pelos constituintes que a compõem. Os principais aspectos que caracterizam um

diagrama eutético 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 Figuras 2.7 (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 1978; GARCIA, 2007).

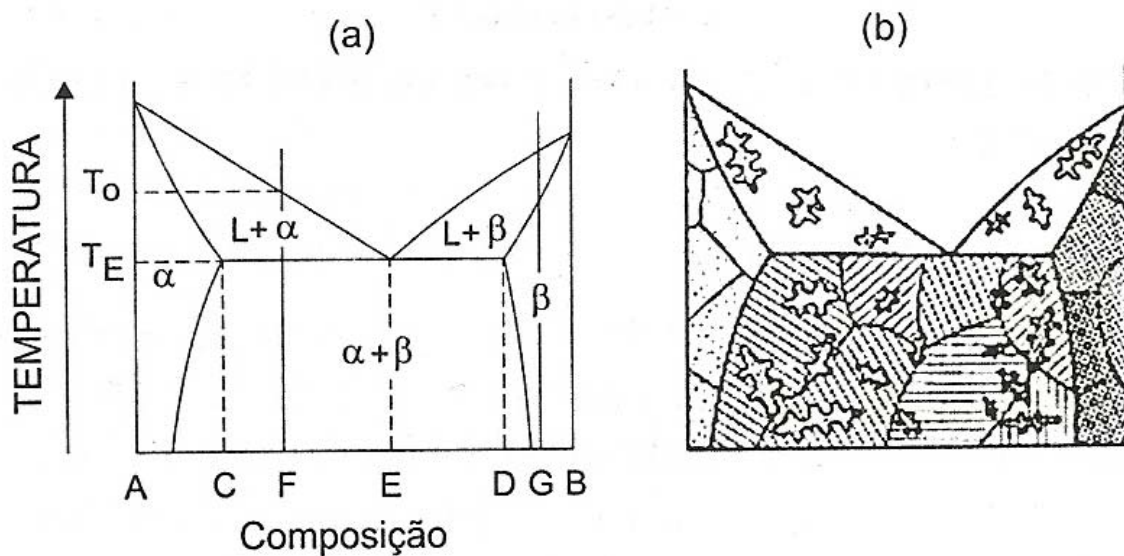


Figura 2.7 – (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representações esquemáticas das microestruturas possíveis em função da composição de cada liga.

Fonte: GARCIA. (2007)

Em um diagrama de fases de equilíbrio eutético típico, Figura 2.7 (a), 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 (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 1978; GARCIA, 2007; CALLISTER, 2002).

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 decrescimento das fases sólidas; presença de impurezas na liga) vão determinar as microestruturas resultantes, Figura 2.7 (b) (CHALMERS, 1964; FLEMINGS, 1974; CAMPOS FILHO, 1978; GARCIA, 2007).

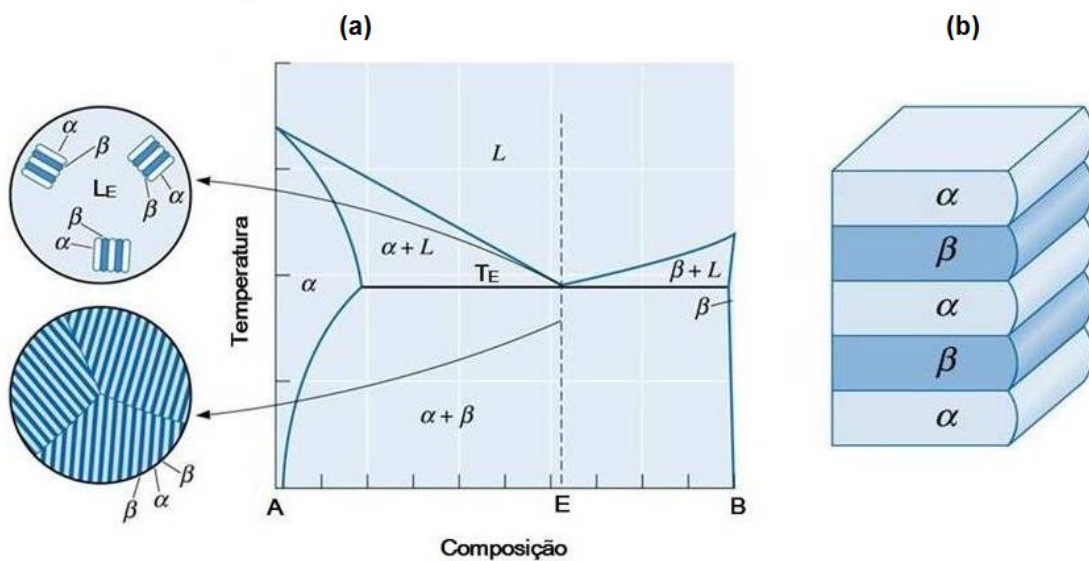


Figura 2.8 – (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética.
 Fonte: adaptado CALLISTER. (2002)

Na liga de composição eutética, o líquido solidifica com a deposição simultânea de duas soluções sólidas, α e β , Figura 2.8. Um aspecto fundamental da solidificação eutética consiste do fato do sólido formado representar uma mistura íntima de duas soluções sólidas, embora a microestrutura que decorra dessa mistura depende da forma de crescimento de cada fase individual (facetada ou difusa). Dessa forma, as ligas eutéticas apresentam uma grande variedade de morfologias que podem assumir durante a solidificação, e essas podem ser reunidas por meio de seleção de determinadas características e classificadas em três categorias:

- Estruturas regulares – consistem 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).
- Estruturas regulares complexas – consistem de 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).
- Estruturas irregulares – consistem essencialmente de orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético (exemplos: Al-Si, Fe-C, compostos orgânicos).

Estabelecendo uma relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido de cada fase que compõe o eutético, tipo de crescimento que ocorreu para cada fase individual, para sistemas metálicos tem que, em microestruturas regulares, a morfologia será do tipo Difusa/Difusa; para microestruturas regulares complexas, a morfologia será do tipo Difusa/Facetada e, para microestruturas irregulares, a morfologia será do tipo Difusa/Facetada ou Facetada/Facetada (CAMPOS FILHO, 1978; GARCIA, 2007).

Tabela 1 – Relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido

Microestrutura do eutético	Morfologia da interface sólido/líquido
Regular	Difusa / Difusa
Regular complexa	Difusa / Facetada
Irregular	Difusa / Facetada ou Facetada / Facetada

Fonte: adaptado GARCIA. (2007)

2.1.6. Diagrama de equilíbrio de fase ternário

Geralmente, qualquer liga possui uma única temperatura *liquidus* para cada composição possível do líquido e, de maneira similar, uma única temperatura *solidus* para cada composição possível do sólido. A principal diferença de casos de ligas com dois componentes para os de ligas com três ou mais componentes é que as composições das fases líquidas e sólidas não podem ser determinadas exclusivamente pela temperatura.

Em sistemas ternários, a diagrama de equilíbrio de fases é um gráfico tridimensional, conforme apresenta a Figura 2.9, onde a composição é medida ao longo dos lados do triângulo equilátero, sendo que os cantos representam os constituintes da liga puros, e a temperatura é medida verticalmente em relação à base desse triângulo.

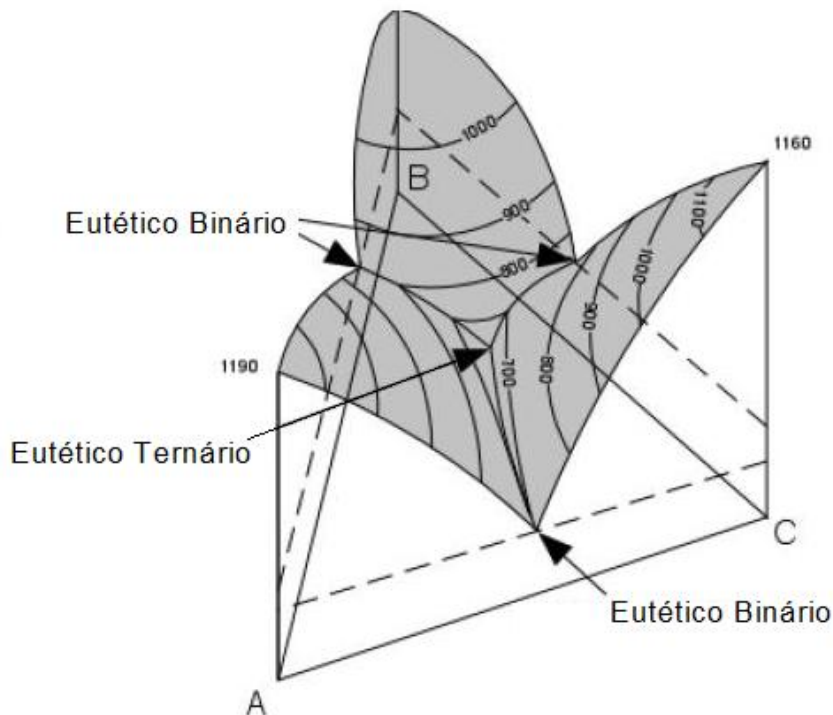


Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio de fase ternário.
Fonte: adaptado NELSON. (2007)

Uma vez que, os cantos do triângulo correspondem aos três elementos puros e as arestas representam os três sistemas binários, o gráfico tridimensional é resultado dos diagramas binários dos constituintes da liga ternária, conforme é mostrado na Figura 2.10.

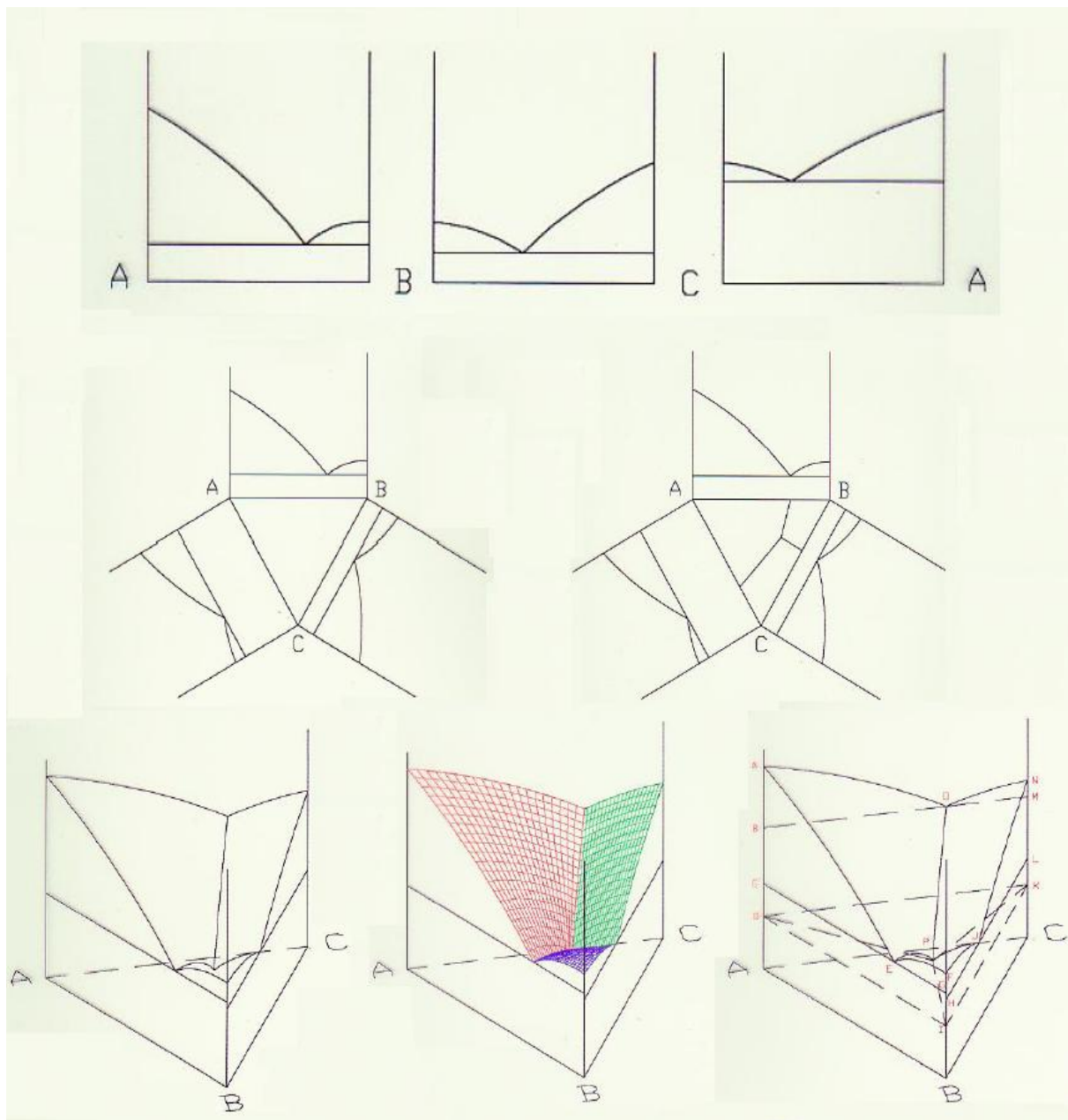


Figura 2.10 – Esquema da construção de um diagrama de equilíbrio de fases ternário tridimensional.
 Fonte: adaptado SELVADURAY. (2004)

Devido à complexidade da análise dos gráficos tridimensionais, os diagramas ternários são, frequentemente, representados por diagramas bidimensionais na forma de um triângulo equilátero, conforme apresentado na Figura 2.11. Observa-se que as curvas limites e as isotermas são representadas sobre esse triângulo.

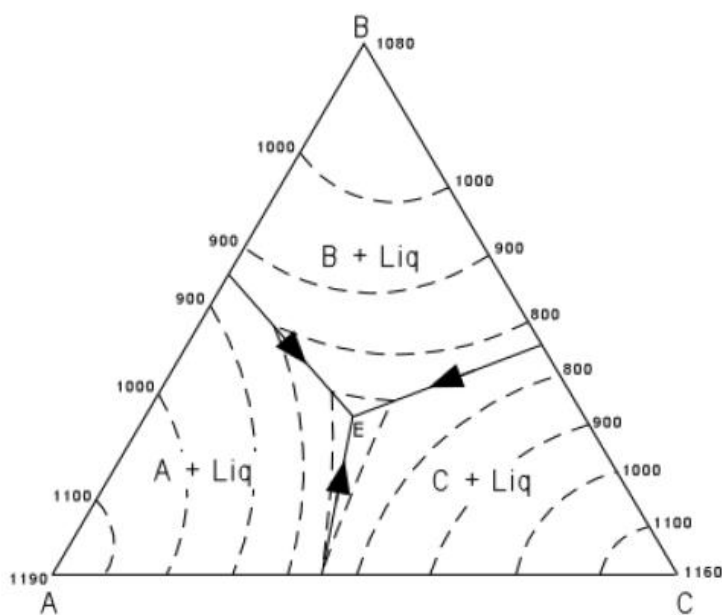


Figura 2.11 – Representação de um diagrama de equilíbrio de fases ternário bidimensional.

Fonte: NELSON. (2007)

2.2. Revisão bibliográfica

2.2.1. Tubo de queda livre

Nas últimas décadas, com a expansão em pesquisas na área de ciências dos materiais em microgravidade, o tubo de queda livre, *drop tube*, 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, são suficientes para o estudo de solidificação de diversos tipos de materiais (HERRING *et al.*, 1980; HAMACHER, 1987; AN *et al.* e 2007; AEB, 2008).

Os tubos de queda livre são equipamentos que permitem a simulação de ambientes de microgravidade na Terra que, segundo o princípio da equivalência, postulado por Einstein, é um ambiente equivalente ao de um corpo em queda livre, ou seja, um estado onde se tem a sensação de que o corpo não tem peso (imponderabilidade).

Os tubos específicos utilizados nos estudos da teoria da solidificação 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 2.12.

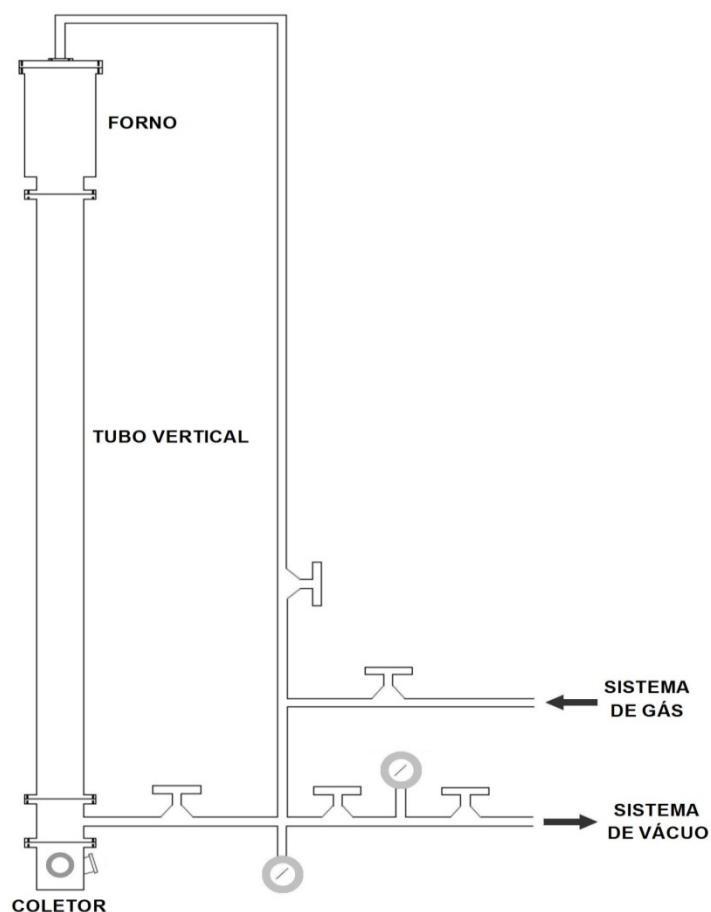


Figura 2.12 – Esquema básico de um tubo de queda livre.

Utilizando-se de um *drop tube* e amostras de Pd₈₂Si₁₈, Drehman e Turnbull (DREHMAN *et al.*, 1981 e FAVIER *et al.*, 1987) analisaram as gotículas esféricas obtidas nas quedas e demonstraram a importância da nucleação heterogênea em função do diâmetro do furo da ampola utilizada para a queda. Acreditava-se que vibrações e nucleação nas paredes do recipiente fossem evitadas por esta técnica, embora ainda ocorresse a nucleação heterogênea em locais da superfície.

No entanto, concluíram que o número de núcleos é dependente das características do *drop tube*. Essa conclusão foi alcançada quando se determinou e comparou experimentalmente a fração cristalina da gotícula (x) em relação ao seu diâmetro (d) da liga de Pd₈₂Si₁₈ para os três modelos de nucleação, homogênea, heterogênea de superfície e de volume, que é dada por $x = e^{-\alpha^{\beta}}$, onde $\alpha = d/d_o$, sendo que $d_o = 190 \mu m$, e o coeficiente β é igual a 4,6 para a nucleação homogênea, 3 para a heterogênea de volume e 2 para a de superfície (FAVIER *et al.*, 1987).

A influência das taxas de resfriamento no super-resfriamento foi observada durante a solidificação direcional da liga de Pd_{77,5}Si_{16,5}Cu₆, na transição de microestruturas cristalinas para amorfas (vítreas) que apresentou valores críticos superiores a $\dot{T} = \delta G \cdot v$, onde δG é o gradiente de temperatura e v a taxa de crescimento (FAVIER *et al.*, 1987).

Posteriormente, Turnbull e Cech determinaram empiricamente o super-resfriamento máximo ($\Delta T_{R_{max}}$) de diversos materiais puros, e concluíram que $\Delta T_{R_{max}} = T_F - 0,18 \cdot T_F$, Figura 2.13, Para tal, adotou-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).

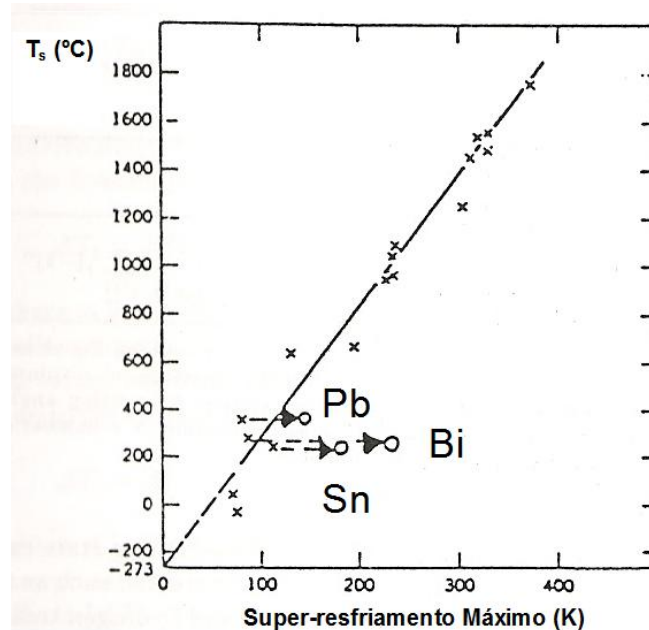


Figura 2.13 – Super-resfriamento máximo determinado experimentalmente por Turnbull e Cech (x) e por Perepezko (o).
 Fonte: adaptado FAVIER *et al.* (1987)

Perepezko relata, em seus trabalhos, super-resfriamento de $\Delta T_{R_{max}} = T_F - 0,50 \cdot T_F$, para metais puros com baixo ponto de fusão como o Ga ($T_F = 29,8 \text{ °C}$). Para tal, adota postulados que afirmam 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, concluí-se que a cristalização sempre ocorre onde a viscosidade supera valores da ordem de $10^{12} \text{ Ns.m}^{-2}$, ou seja, abaixo da temperatura de transição vítrea (FAVIER *et al.*, 1987).

Em meados da década de 1980, Hofmeister, Robinson e Bayuzick (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.

Estes experimentos foram realizados sob vácuo de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} Torr) e com a temperatura variando de 40 K a 200 K, dependendo do tamanho da amostra e da condutividade térmica do material. Concluíram que Ti, Zr, Nb, Mo, Rh, Hf, Ta e Pt super-resfriaram entre 17 – 20 % (± 50 K) de suas respectivas temperaturas de fusão, enquanto que Ir e Ru, entre 10 – 13 % (± 50 K) de suas respectivas temperaturas de fusão.

Entretanto, suspeitaram que no Ir e Ru pudesse ter ocorrido solidificações heterogêneas devido às impurezas nas superfícies do material. Entretanto, em grandes quantidades de massa e volume essas impurezas não representam sítios potentes de nucleação e isto indica que provavelmente é possível obter um super-resfriamento considerável utilizando-se técnicas de solidificação sem recipiente (HOFMEISTER *et al.*, 1986).

Wang, Cao e Wei, pesquisadores do Departamento de Física Aplicada da Universidade de *Xian*/República da China, realizaram estudos sobre o processo de solidificação sem recipiente em ambiente de microgravidade em ligas Ag – Cu, $Ag_{15}Cu_{85}$ (% p. - hipereutética) e $Ag_{28,1}Cu_{71,9}$ (% p. - eutética) com o objetivo de investigar a nucleação e a microestrutura característica, utilizando um *drop tube* de 3 m de comprimento.

O tubo utilizado por eles era composto por uma ampola de quartzo com um orifício de diâmetro de 0,3 mm na sua extremidade inferior, no qual eram colocadas cargas de 0,5 g da liga-mestre. Antes da fusão o tubo era evacuado a uma pressão de 5×10^{-5} Pa, depois preenchido com 100 kPa ($\approx 1,0$ atm) de gás argônio ou hélio. Atingido o ponto de fusão, provocava-se uma diferença de pressão na ampola para a carga cair.

As gotículas obtidas eram embutidas, seccionadas, polidas e depois submetidas a um ataque químico em uma solução aquosa de 5 g FeCl_3 + 2 mL HCl + 96 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ para revelar suas micrografias e assim permitir sua análise por microscópio óptico (modelo XJG-05) e por microscópio eletrônica (modelo XA-840).

As análises revelaram que o *drop tube* processava gotículas esféricas com diâmetro variando de 200 – 700 μm para a liga hipereutética de $\text{Ag}_{15}\text{Cu}_{85}$ (% p.) e variando entre 100 – 1000 μm para a liga eutética de $\text{Ag}_{28,1}\text{Cu}_{71,9}$ (% p.). Observou-se que nas gotículas maiores a solidificação teve início na superfície da amostra e se direcionava conseqüentemente ao centro da mesma, este fato sugere o transporte térmico como uma forte influência nas gotículas grandes.

Na liga hipereutética observa-se ainda que, com a diminuição do tamanho das amostras, diâmetro crítico de aproximadamente 340 μm , ocorre uma transição da microestrutura α -Ag de dendrítica – equiaxial que conduz a um refinamento de grão abrupto. Na liga eutética ocorre uma transição de eutética lamelar regular – eutética anômala irregular com a diminuição do diâmetro das amostras.

Concluem então, por meio de modelos teóricos, que a microestrutura apresenta formas eutética anômala em temperaturas abaixo de 193 K (limite máximo de super-resfriamento) e que a velocidade máxima de crescimento lamelar eutético é de 0,29 m/s (WANG *et al.*, 1999).

Em pesquisas mais recentes, Han, Wang e Wei utilizaram um *drop tube* de 3 m de comprimento para investigar as características do rápido crescimento da liga eutética de Co – Mo, $\text{Co}_{37,6}\text{Mo}_{62,4}$ (% p.), sob condições de solidificação sem recipiente, que produzia, durante a queda, um super-resfriamento substancial de até 391 K.

O aparato utilizado era composto por um tubo de sílica com um orifício de diâmetro de 0,4 mm na sua extremidade inferior, no qual eram colocadas cargas de 0,5 g da liga mestre, preparadas com cobalto puro (99,99 % at.) e molibdênio puro (99,95 % at.) em um forno de ultra alto vácuo. Antes da fusão da liga o tubo era evacuado a uma pressão de 2×10^{-4} Pa, depois preenchido com cerca de 100 kPa ($\approx 1,0$ atm) de uma mistura de argônio com hélio. Atingido o ponto de fusão provocava-se uma diferença de pressão no tubo de sílica para a carga cair.

Observou-se que, com a diminuição do tamanho das amostras, uma transição do mecanismo de crescimento de eutético lamelar para eutético anômalo, com um diâmetro crítico de aproximadamente $1300 \mu\text{m}$ (Figura 2.14). Os grãos da fase eutética anômala apresentam forma esférica e que a fase eutética lamelar é irradiada para a periferia da amostra.

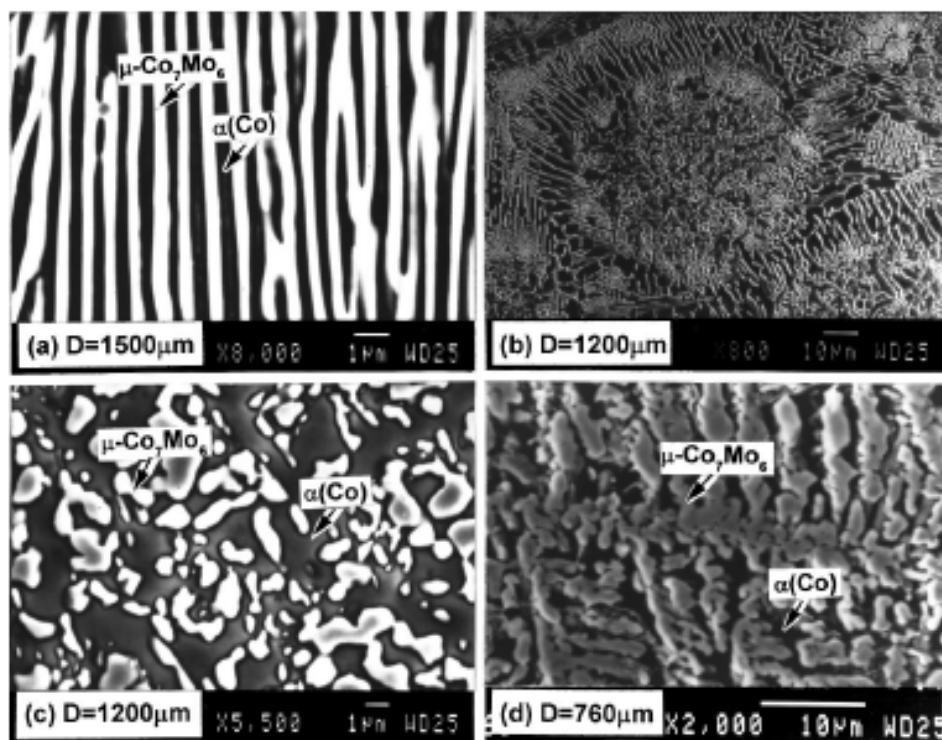


Figura 2.14 – Mecanismo de transição do crescimento eutético
Fonte: HAN *et al.* (2002)

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 (α -Co + μ -Co₇Mo₆), e que o modelo estrutural tridimensional de grãos eutéticos anômalos é composto por duas fases dendrítica (HAN *et al.*, 2002).

Pesquisadores da Universidade de Yanshan/República da China utilizaram um *drop tube* de 3 m de comprimento (Figura 2.15) para processar gotas com diâmetro variando de 0,1 – 1,0 mm da liga hipereutética de Al₅₀Si₅₀ (% at.), com o objetivo de estudar a morfologia das fases quando essa é submetida a um super-resfriamento e solidificada sem recipiente em ambiente de microgravidade.

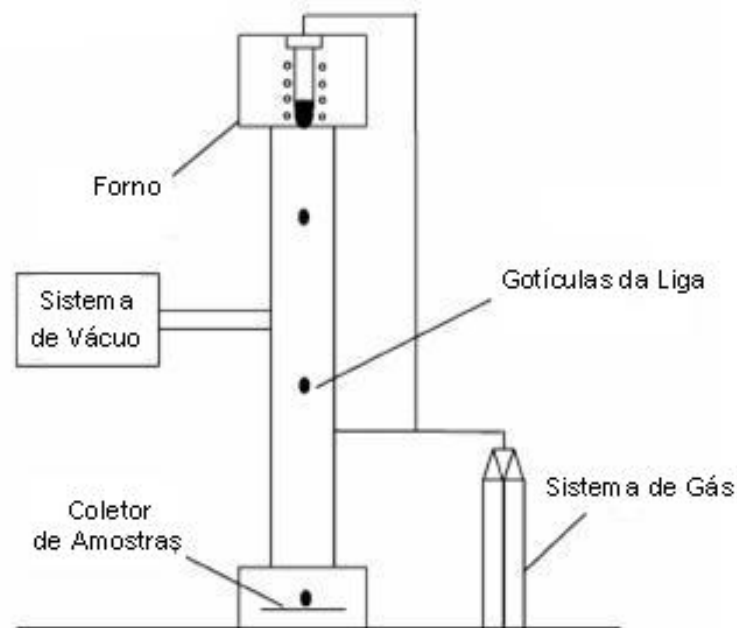


Figura 2.15 – Esquema do tubo de queda livre de 3 m de Yanshan
Fonte: adaptado GE *et al.* (2004)

O tubo utilizado era composto por uma ampola de quartzo com diâmetro do furo inferior de 0,3 mm, envolto por uma resistência de aquecimento, no qual era colocadas cargas de 0,5 g da liga. Antes da fusão o *drop tube* era

evacuado a uma pressão inferior a 5×10^{-3} Pa; depois de atingido o ponto de fusão era liberado gás argônio na extremidade superior do tubo de quartzo para provocar uma diferença de pressão e a carga cair.

Uma solução aquosa de NaOH (20 % p.) a 353 K era utilizada nas gotas processadas para revelar as morfologias do silício e assim permitir sua análise, que revelou que a microestrutura era composta por silício primário e pela liga eutética AlSi.

Observou-se que com a diminuição do diâmetro das gotículas, há um refino do silício primário com uma tendência do mesmo dar forma à morfologia granular em amostras menores. Percebeu-se, também, que os depósitos estreitos de alumínio nas placas de silício primário são mais evidentes nas gotículas maiores, assim como uma alteração da morfologia do AlSi eutético, que passa da forma de agulha para uma forma contínua e sem cortes com a diminuição do diâmetro das gotículas.

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 (GE *et al.*, 2004).

2.2.2. Soldas de baixa temperatura

Nos últimos anos, soldas de baixa temperatura têm sido objeto de estudos da *HP's Electronic Assembly Development Center* (EADC), por apresentarem vantagens como redução do choque térmico (redução dos danos termicamente induzidos nos componentes, uma vez que os picos térmicos serão menores), reduzindo etapas de solda e, principalmente, a possível eliminação do chumbo dessas ligas, já que o mesmo é um elemento tóxico.

Foi pré-estabelecido que as ligas de solda de baixa temperatura devem possuir temperaturas de fusão variando entre 50 – 183 °C. A maioria das ligas que atendem esse requisito são constituídas basicamente por quatro elementos: estanho, chumbo, bismuto e índio. As ligas de cádmio foram excluídas devido à alta toxicidade (MEI *et al.*, 1996).

A aplicabilidade comercial da liga leva em conta molhabilidade, confiabilidade (tensão de cisalhamento, resistência à fluência, resistência à fadiga isotérmica, fadiga térmica e propriedades mecânicas), estabilidade em longo prazo (mudanças na evolução da microestrutura são lentas e estáveis e não irão reduzir as propriedades mecânicas da solda), praticidade (produção em massa: deve ser barato e amplamente disponível) e preferencialmente devem ser menos tóxicas que as atuais (MEI *et al.*, 1996).

2.2.3. Liga ternária BiInSn

A liga ternária BiInSn é uma liga metálica utilizada na fabricação de rolamentos, reatores, carcaças e em algumas composições específicas como liga para solda, e como proteção radioativa (AMERICAN ELEMENTS, 2008).

A Figura 2.16 apresenta os diagramas de fases dos três sistemas binários que resultam no diagrama de fases tridimensional da liga. A Figura 2.17 apresenta uma representação bidimensional do diagrama ternário, contendo as curvas limites, isotermas e pontos de fusão da liga.

Observa-se, na Figura 2.17, que a liga metálica ternária de BiInSn apresenta duas composições eutéticas: $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ (% p.) e $\text{Bi}_{57}\text{In}_{26}\text{Sn}_{17}$ (% p.) que possuem temperatura de fusão de 60°C e 79°C respectivamente, e são muito utilizadas como ligas de soldas de baixa temperatura (MEI *et al.*, 1996).

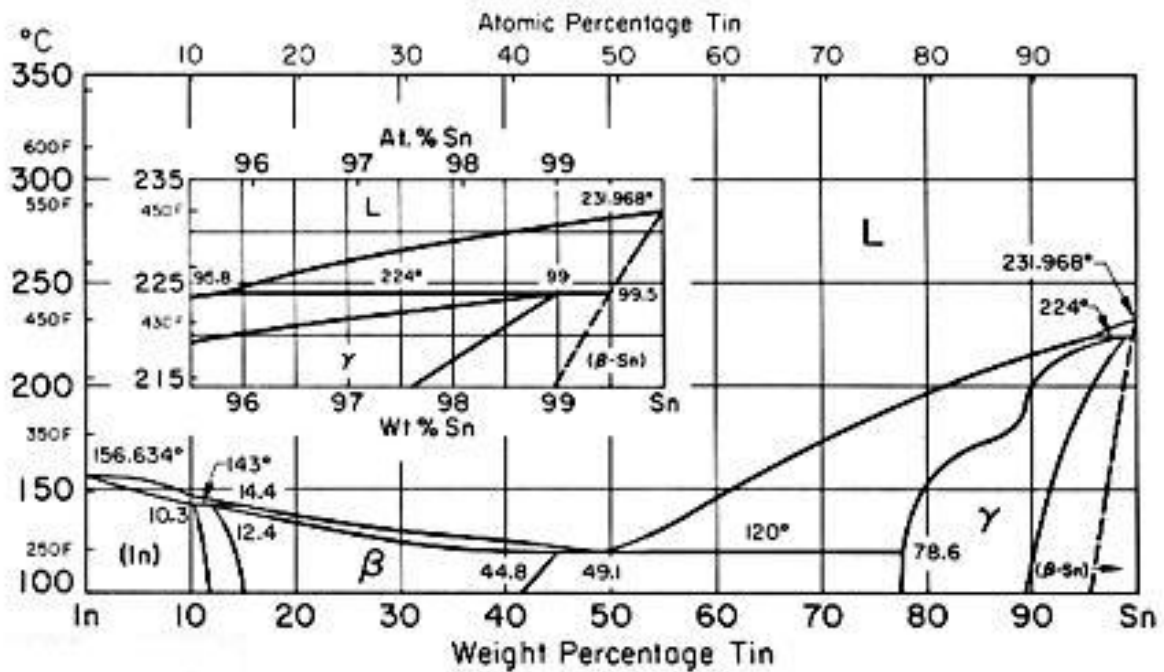
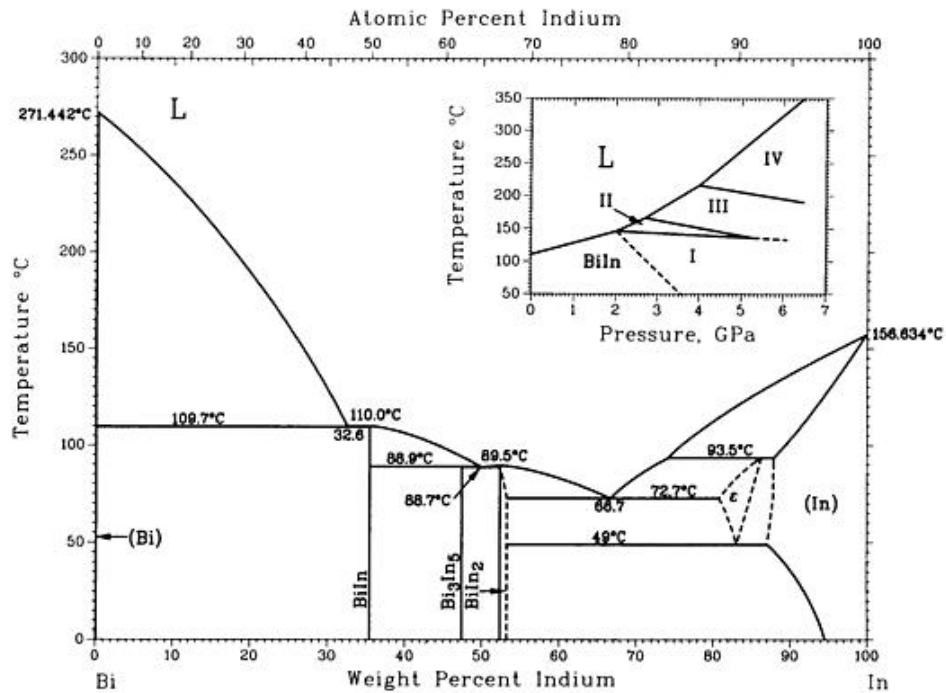


Figura 2.16 – Diagrama de equilíbrio fases das ligas Bi-In, In-Sn e Bi-Sn.
(continua)

Fonte: DAVIS. (1998)

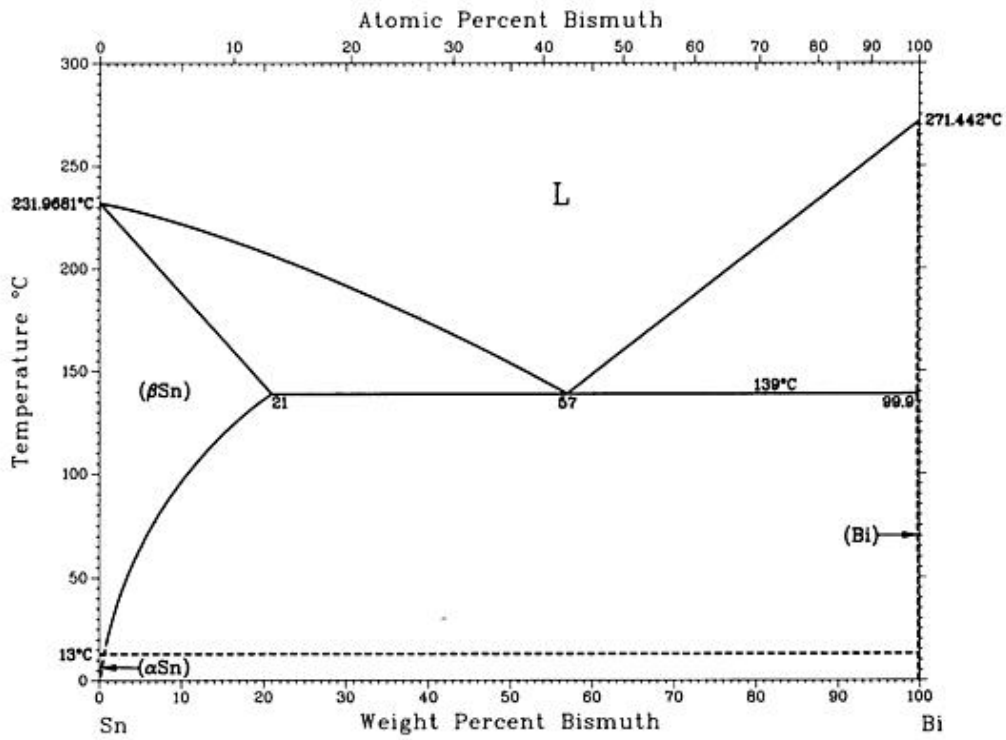


Figura 2.16 – Conclusão.

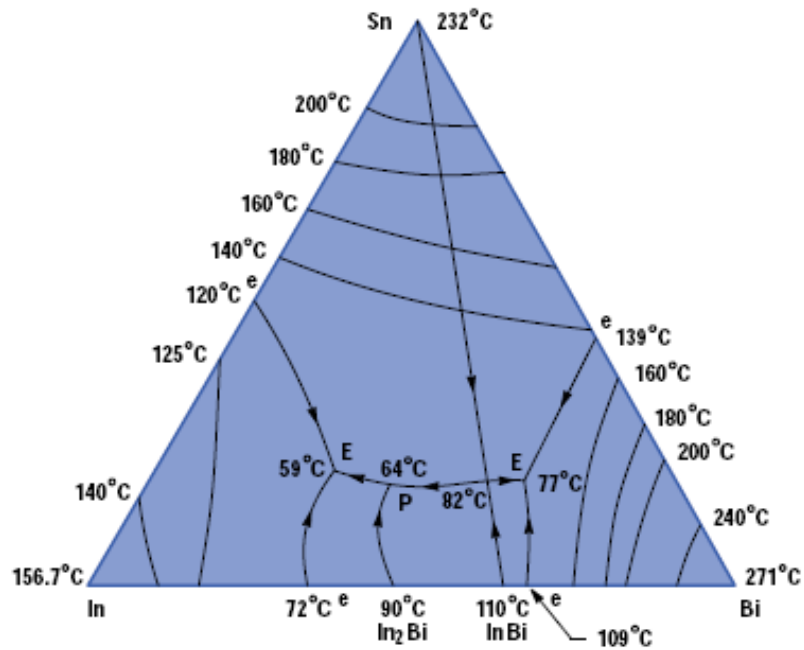


Figura 2.17 – Diagrama ternário bidimensional da liga BiInSn
Fonte: MEI *et al.* (1996)

Na Tabela 2, apresentam-se as características dos elementos puros constituintes da liga.

Tabela 2 – Características dos elementos constituintes da liga

Elemento	Bismuto – Bi	Estanho – Sn	Índio – In
Número atômico	83	50	49
Massa atômica	208,98038 [g / mol]	118,710 [g / mol]	114,818 [g / mol]
Calor específico	122 [J / kg.K]	228 [J / kg.K]	233 [J / kg.K]
Capacidade térmica molar	25,50 [J / mol.K]	27,07 [J / mol.K]	26,75 [J / mol.K]
Condutividade elétrica	$0,867 \cdot 10^6$ [$m^{-1} \cdot \Omega^{-1}$]	$9,17 \cdot 10^6$ [$m^{-1} \cdot \Omega^{-1}$]	$11,6 \cdot 10^6$ [$m^{-1} \cdot \Omega^{-1}$]
Condutividade térmica	8,1 [W / m.K]	67,2 [W / m.K]	82,3 [W / m.K]
Configuração eletrônica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Massa específica	9780 [kg / m ³]	7310 [kg / m ³]	7130 [kg / m ³]
Eletronegatividade (Pauling)	2,02	1,96	1,78
Estrutura cristalina	Romboédrica	Tetragonal	Tetragonal
Raio atômico	0,1752 [nm]	0,1542 [nm]	0,1626 [nm]
Temperatura de ebulição	1564 [°C]	2602 [°C]	2072 [°C]
Temperatura de fusão	271,4 [°C]	232,08 [°C]	156,75 [°C]

Fonte: Alfa AESAR. (1997)

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção das amostras em microgravidade

O *drop tube* do LAS / CTE – INPE (AN *et al.*, 2007), Figura 3.1, foi utilizado neste trabalho para processar as amostras da liga eutética $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ % p., $\text{Bi}_{21,05}\text{In}_{60,13}\text{Sn}_{18,82}$ % at. Onde 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, Figura 3.2, foi utilizada uma ampola de quartzo de 9 x 7 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento com diâmetro do furo de aproximadamente 155 μm .

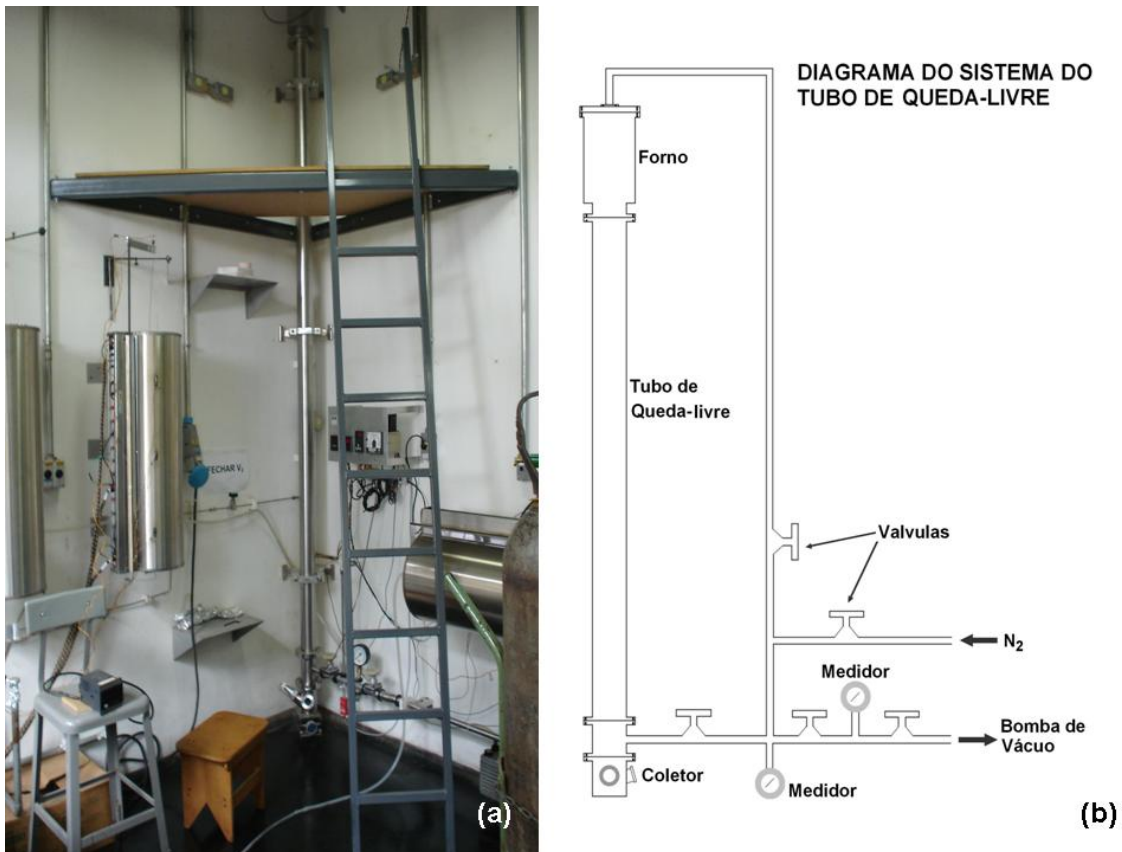


Figura 3.1 – (a) *Drop tube* de 3 m do INPE e (b) Diagrama do sistema do *drop tube*.

Para obtenção das amostras, uma carga de aproximadamente 1,0 g da liga (m_c) foi colocada na ampola de quartzo e esta foi fixada no forno do *drop tube*. Após o tubo ser fechado, ele foi evacuado à pressão de 5,3 Pa ($\approx 4 \times 10^{-2}$ 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 com ajuste do controlador em 60 °C (T_{SET}), e após a estabilização da temperatura (≈ 120 °C), foi desligado, provocando uma queda da temperatura da amostra. Quando essa atingia temperaturas entre 59 – 64 °C (temperaturas próximas à temperatura de fusão da liga) foi 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 ocasionou na queda da carga, aproximadamente na forma de gotículas aproximadamente esféricas, Figura 3.3, no coletor do tubo.

SISTEMA DO TUBO DE QUEDA-LIVRE DETALHES DO FORNO

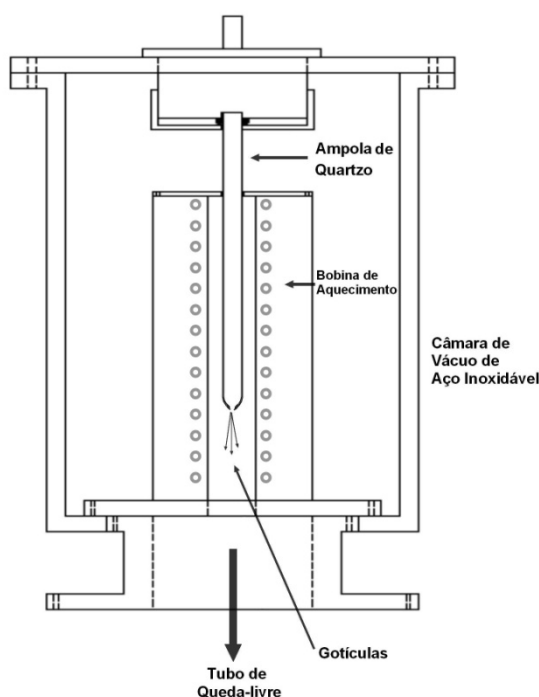


Figura 3.2 – Esquema do sistema do forno do *drop tube*.

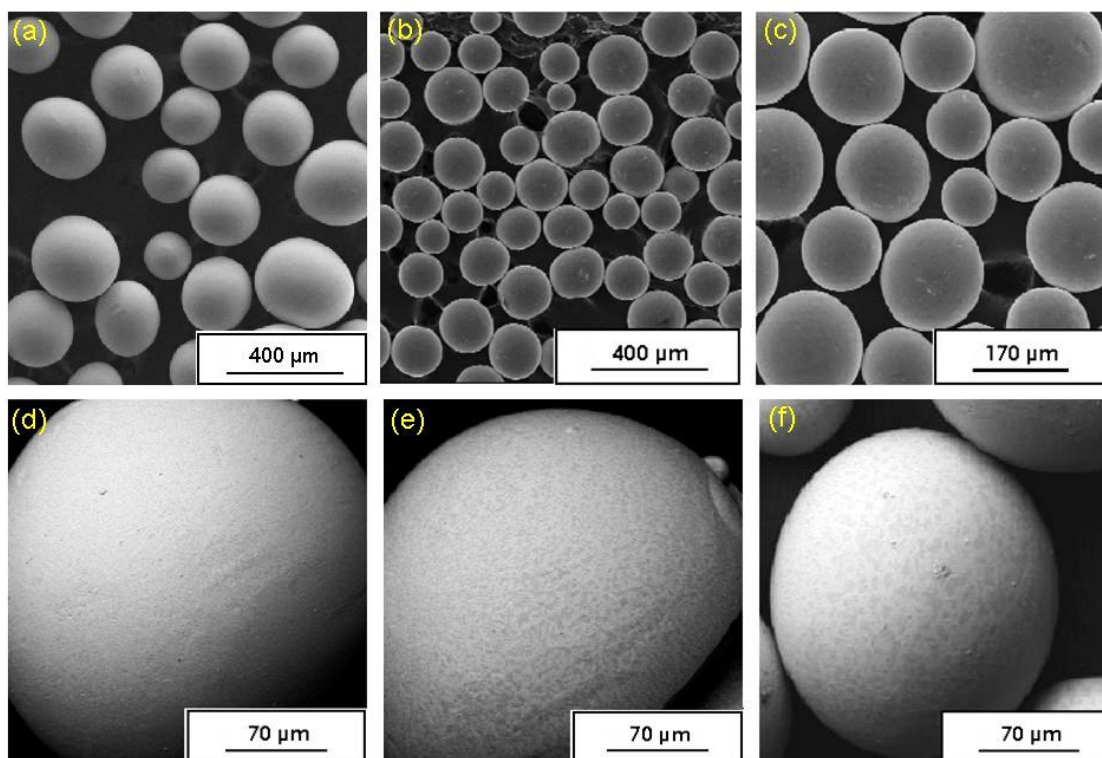


Figura 3.3 – Imagens obtidas pela técnica de MEV das gotículas: (a), (b) e (c) por elétrons secundários e (d), (e) e (f) por elétrons retroespalhados.

Uma vez imposta as condições para se realizar o experimento, garantindo com isso sua reprodutibilidade, obteve-se a curva de resfriamento da amostra no *drop tube* sob essas condições, Figura 3.4. Com o auxílio dessa curva estabeleceu-se um intervalo de temperaturas para se realizar as quedas (59 – 64 °C). Nota-se na curva de resfriamento que a liga teve uma T_R de 59,2 °C, apresentando assim um ΔT_R de 0,8 °C.

Realizou-se ainda, uma análise granulométrica (granulometria), nas amostras obtidas 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 da Figura 3.5.

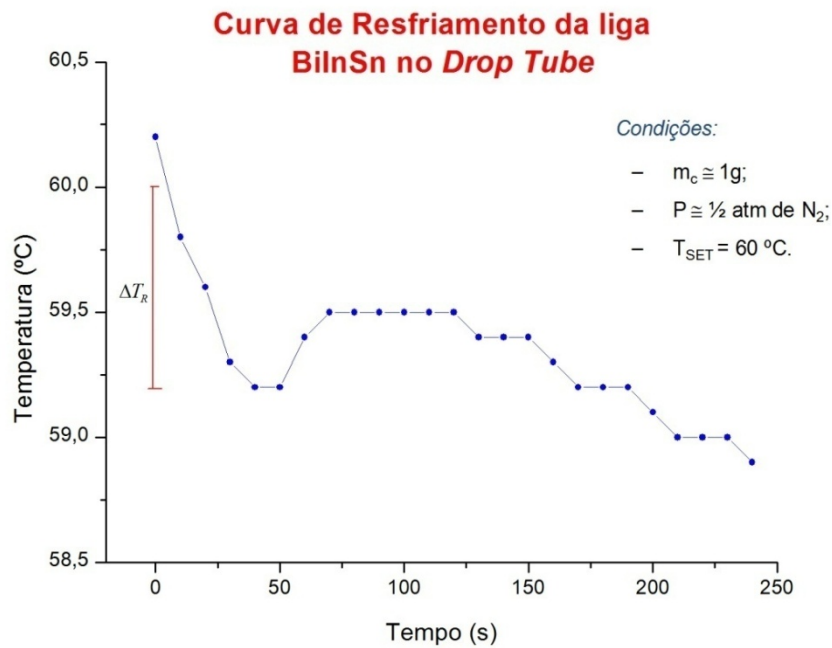


Figura 3.4 – Curva de resfriamento da liga $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ (% p.) no *drop tube*.

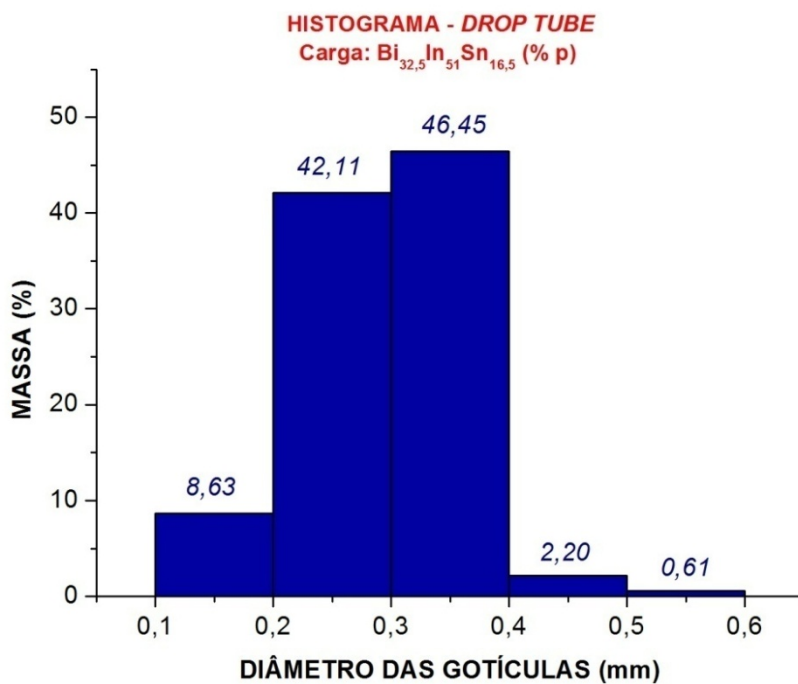


Figura 3.5 – Histograma do diâmetro das gotículas obtidas no *drop tube*.

Durante a queda livre, a produção de um ambiente de microgravidade, fez com que a amostra se solidificasse sem recipiente, apresentando um alto super-resfriamento, e uma solidificação rápida. Dessa forma se estimulou a ocorrência da nucleação homogênea durante o processo, podendo ocasionar a formação de fases metaestáveis.

A obtenção de amostras elipsóides pode ser consequência da técnica utilizada neste trabalho, uma vez que as amostras ejetadas (logo com velocidade inicial não nula) estão em queda livre. Consequentemente, estão sob a ação da força de arrasto (força resistiva diretamente proporcional à massa específica do ambiente) contrária ao movimento, o que pode influenciar na solidificação das amostras na forma de elipsóides para proporcionar um melhor escoamento de ar durante a queda.

3.2. Preparação da liga eutética BiInSn

A “liga mãe” de $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ % p., $\text{Bi}_{21,05}\text{In}_{60,13}\text{Sn}_{18,82}$ % at., eutética é preparada a partir de bismuto (99,998 % at.), índio (99,999 % at.) e estanho (99,999 % at.). Todos os elementos passaram por ataques químicos, para eliminar impurezas superficiais, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Ataque químico dos elementos constituintes da liga

Elemento	Ataque Químico	Tempo de ataque	Enxágue
Bismuto	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{DIH}_2\text{O}$ (1:1)	5 s	Metanol
Estanho	$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{DIH}_2\text{O}$ (1:1:1)	1 s	Metanol
Índio	$\text{DIH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ (2:1:1)	4 s	Metanol

O ataque químico utilizado para o bismuto é uma solução de ácido sulfúrico e água deionizada na proporção de 1:1. O material foi mergulhado na solução por aproximadamente 5 s e depois enxaguado com metanol. 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. Finalmente, para o índio, usou-

se uma solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico na proporção de 2:1:1, onde o material foi mergulhado por aproximadamente 4 s e depois enxaguado com metanol.

Com o ataque químico realizado, preparou-se inicialmente uma carga da liga de aproximadamente 50 gramas. Para tal, utilizando-se da composição em peso da liga, $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$, calculou-se a quantidade necessária de estanho para preparação da carga, depois de calculada, pesou-se a quantidade necessária de estanho e colocou-se ela em uma ampola de quartzo de diâmetro de 15x13 mm e altura de 110 mm. Para se determinar a quantidade de índio necessária, utilizou-se a proporção entre as massas de índio-estanho da composição da liga, $m_{\text{In}}/m_{\text{Sn}} = 3,09091$, obtendo-se assim a massa necessária de estanho, a qual foi pesada e adicionada a ampola de quartzo. Finalmente, utilizando-se da proporção entre as massas de bismuto-índio da composição da liga, $m_{\text{Bi}}/m_{\text{In}} = 0,63725$, a qual foi pesada e adicionada a ampola de quartzo, com o restante dos materiais constituintes.

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 280 °C por um período de 24 horas. O resfriamento da carga ocorreu à temperatura ambiente, posteriormente, a carga foi retirada da ampola e armazenada em um ambiente limpo (caixa fechada, com atmosfera de nitrogênio).

3.3. Preparação das amostras para análises microestruturais

Como as gotículas obtidas no *drop tube* possuem dimensões reduzidas e não toleram a aplicação de calor, devido ao baixo ponto de fusão (60 °C), as mesmas foram fixadas com fita carbono em um cilindro metálico (latão) e, posteriormente, embutidas utilizando uma resina polimerizável a frio (resina epóxis).

Para o embutimento, utilizou-se um molde de teflon, pois não adere à resina, onde foi colocada a amostra fixa no cilindro. Posteriormente foi vazado 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 era removida do molde.

A próxima etapa da preparação consistiu no lixamento efetuado pelo uso sucessivo de lixas d'água com granulação de 80 até 1200 com lubrificação de água corrente. A direção do lixamento foi alternada entre cada lixa, girando a amostra de 90°, para garantir que todas as marcas remanescentes da etapa anterior tenham sido eliminadas. Após cada etapa a amostra foi cuidadosamente lavada em água corrente.

Após o lixamento até o grão de 1200, a amostra foi polida mecanicamente para obtenção de uma superfície plana, reflexiva e o quanto possível livre de arranhões. Realizou-se um polimento fino sucessivo em feltros, utilizando alumina, na faixa de granulação de 9 μm até 0,3 μm , em uma politriz automática. Assim como no lixamento, foi alternada a direção do polimento a cada etapa e ao seu término a amostra foi lavada em água corrente.

Com o auxílio de um microscópio óptico verificou-se que os resultados obtidos pelas técnicas de lixamento e polimento mecânico foram insatisfatórios, uma vez que deformavam/danificavam a superfície da amostra devido à alta maleabilidade apresentada pela liga, impossibilitando a visualização dos contornos entre as fases, grãos da amostra.

Uma vez descartadas essas técnicas, optou-se pela realização de um ataque químico na amostra. Como na literatura não se obteve um reagente específico para a liga BiInSn, optou-se por utilizar os reagentes conhecidos para cada elemento da liga de forma empírica (Tabela 4).

Tabela 4 – Ataques químicos testados na liga

Elemento	Ataque Químico	Tempo de ataque	Enxágue
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:1)	5 s	Metanol
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:2)	1 s	Metanol
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:4)	1 s	Metanol
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:6)	1 s	Metanol
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:8)	1 s	Metanol
Estanho	HF + HNO ₃ + DIH ₂ O (1:1:1)	1 s	Metanol
Estanho	HF + HNO ₃ + DIH ₂ O (1:1:2)	1 s	Metanol
Índio	DIH ₂ O + H ₂ O ₂ + HCl (2:1:1)	4 s	Metanol
Índio	DIH ₂ O + H ₂ O ₂ + HCl (2:1:1)	1 s	Metanol
Índio	DIH ₂ O + H ₂ O ₂ + HCl (4:2:1)	1 s	Metanol

Verificou-se com o auxílio da técnica de MEV o de ataque químico também foi insatisfatório, uma vez que causava grandes corrosões na amostra, não permitindo controlar essas corrosões com a diluição dos reagentes ou com a diminuição do tempo de exposição a eles.

Após o fracasso dessas técnicas de preparo, optou-se em verificar por MEV a possibilidade analisar as amostras sem a realização de um preparo prévio (embutimento, lixamento, polimento e ataque químico), apenas fixando as gotículas obtidas em um cilindro metálico com o auxílio de fita carbono. Dessa forma, analisando a superfície das amostras, conseguiram se resultados satisfatórios (visualização da superfície e do contorno entre as fases e grãos). Observou-se, também, que a amostra se oxida facilmente o que faz necessário cuidados especiais no seu armazenamento para não dificultar as análises posteriores.

4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA EUTÉTICA BiInSn

4.1. Determinação da massa específica

Utilizando-se uma balança analítica, QUIMIS Q500L-210C, e um aparato especial, Figura 4.1, foi aplicado o método de Arquimedes para determinar a massa específica de um monólito da liga BiInSn (MAZALI, 2008).

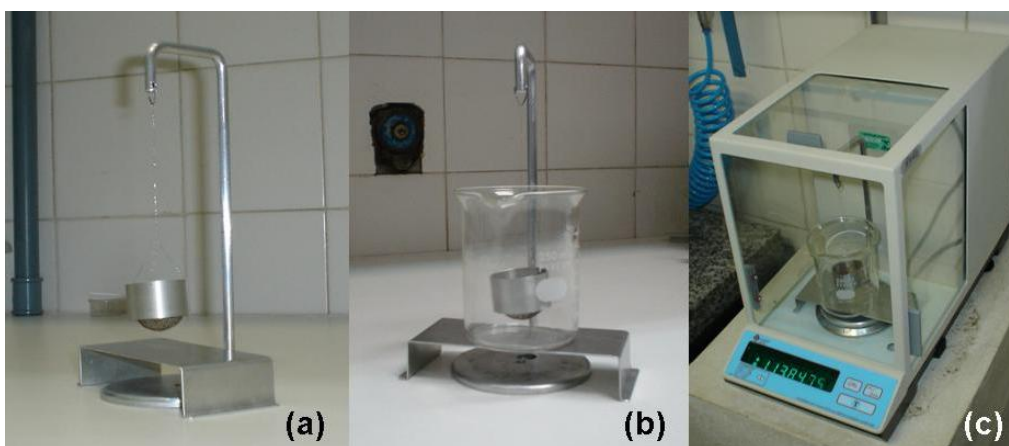


Figura 4.1 – (a) e (b) Fotos ilustrativas do aparato para determinação da massa específica; e (c) Foto do sistema montado em uma balança analítica.

Para maior confiabilidade do resultado, o experimento foi repetido diversas vezes (8 medições de m e 20 medições de m_{ap}) para e aplicou-se um tratamento estatístico nos dados obtidos, assim como, realizou-se o mesmo experimento em monólitos padrões (massa específica conhecida) de outros materiais.

O experimento se consistiu na pesagem da massa real do monólito (m) e posteriormente da sua massa aparente (m_{ap}), quando se encontra imerso em um béquer com água (Tabela 5). Aferimos a temperatura ambiente do sistema, 21 °C, para determinar, indiretamente, a massa específica da água (d_{H_2O}) e aplicou-se a equação (4.1):

$$d_{\text{monólito}} = d_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m}{m - m_{\text{ap}}}, \quad (4.1)$$

onde $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982 \text{ [g/cm}^3\text{]}$.

Tabela 5 – Valores da massa real e da massa aparente do monólito da liga.

n	m [g]	m_{ap} [g]
1	9,6670	8,4673
2	9,6672	8,4667
3	9,6670	8,4667
4	9,6657	8,4670
5	9,6656	8,4677
6	9,6653	8,4674
7	9,6656	8,4662
8	9,6654	8,4674
9	-	8,4683
10	-	8,4679
11	-	8,4659
12	-	8,4660
13	-	8,4628
14	-	8,4652
15	-	8,4792
16	-	8,4654
17	-	8,4660
18	-	8,4657
19	-	8,4667
20	-	8,4747

Aplicando a teoria de erros aos dados da Tabela 5, e substituindo os valores na equação (4.1), obteve-se o valor $d_{\text{BiInSn}} = 8,050(24) \text{ g/cm}^3$ ou $d_{\text{BiInSn}} = 8050(24) \text{ kg/m}^3$. A Figura 4.2, apresenta um gráfico comparando a massa específica da liga utilizada com a dos elementos que a constituem (Tabela 2).

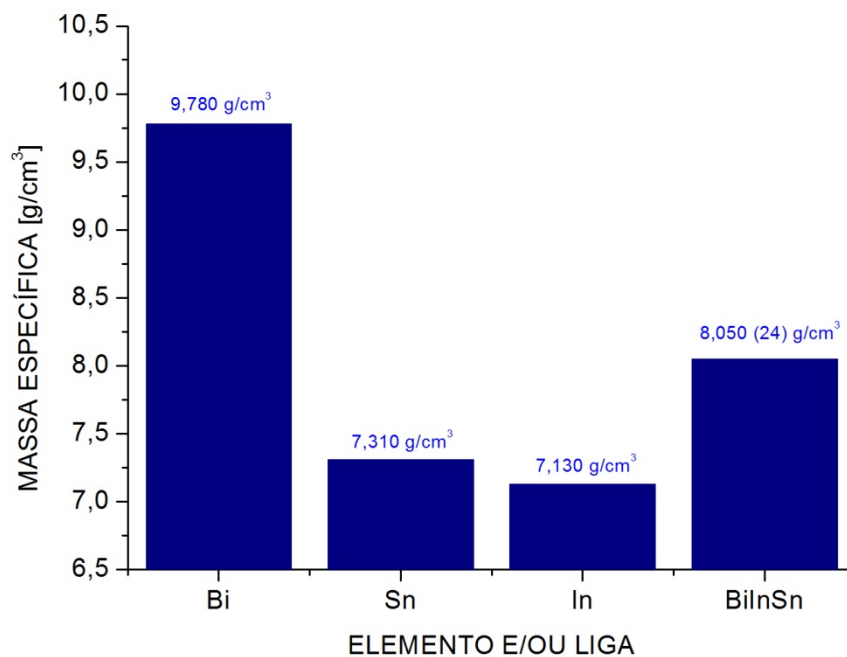


Figura 4.2 – Massa específica da liga e de seus elementos constituintes.

4.2. Determinação do calor específico

Neste trabalho, aplica-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), que é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). Consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte de modo térmico (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento (PICCOLI *et al.*, 2006).

A DSC pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (sede calor) ou mudanças na capacidade calorífica. A DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de

crystalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação (PICCOLI *et al.*, 2006).

Nos testes para determinar o calor específico e o ponto de fusão da amostra, foi utilizado o equipamento existente na Divisão de Materiais do Comando-Geral de Tecnologia Espacial. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Os resultados foram obtidos com uma amostra de 5,30 mg de BiInSn. Na Figura 4.3, a curva verde é a curva de referência; a curva vermelha é correspondente à programação específica para determinação do calor específico (C_p) e a curva preta corresponde à variação do calor específico, ou seja, o resultado do ensaio realizado. A 25,00 °C o calor específico da liga de $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ % p., $\text{Bi}_{21,05}\text{In}_{60,13}\text{Sn}_{18,82}$ % at., é de 5,159 J/g.°C.

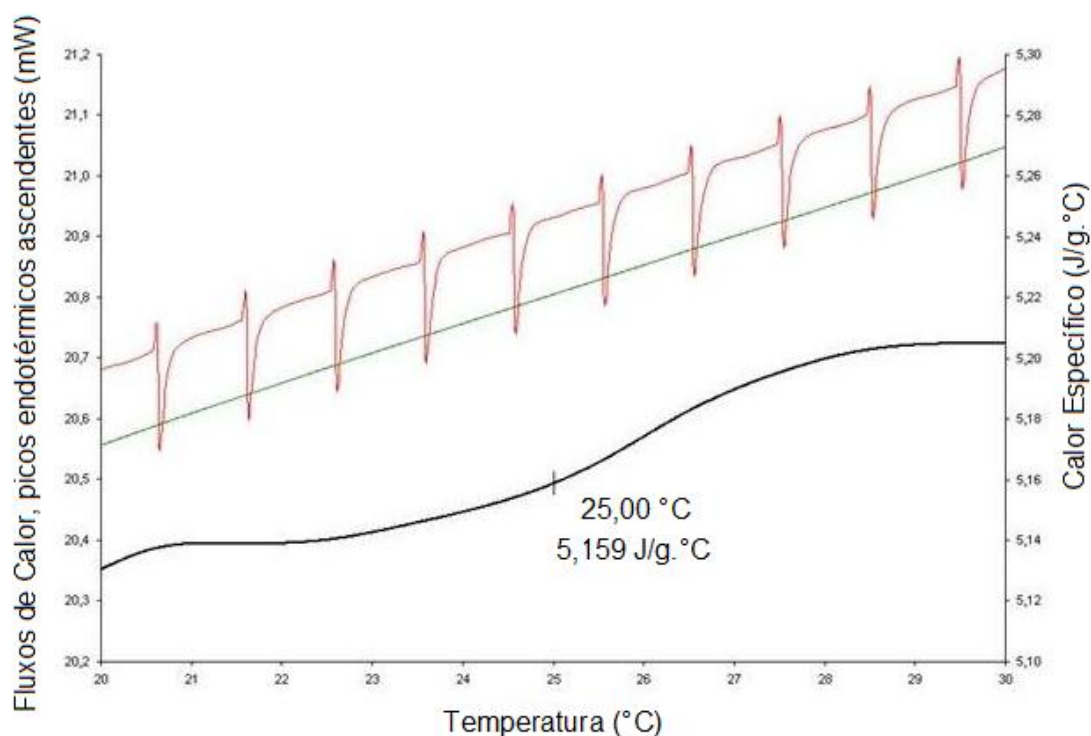


Figura 4.3 – Análise térmica, variação do calor específico (C_p) da amostra.

Na Figura 4.4, observa-se a faixa de temperaturas de fusão da amostra, que tem seu pico de fluxo de calor em 60,30 °C e calor latente de fusão (L_F), variação de entalpia (ΔH), de 24,0317 J/g, que é a energia necessária para a mudança de fase.

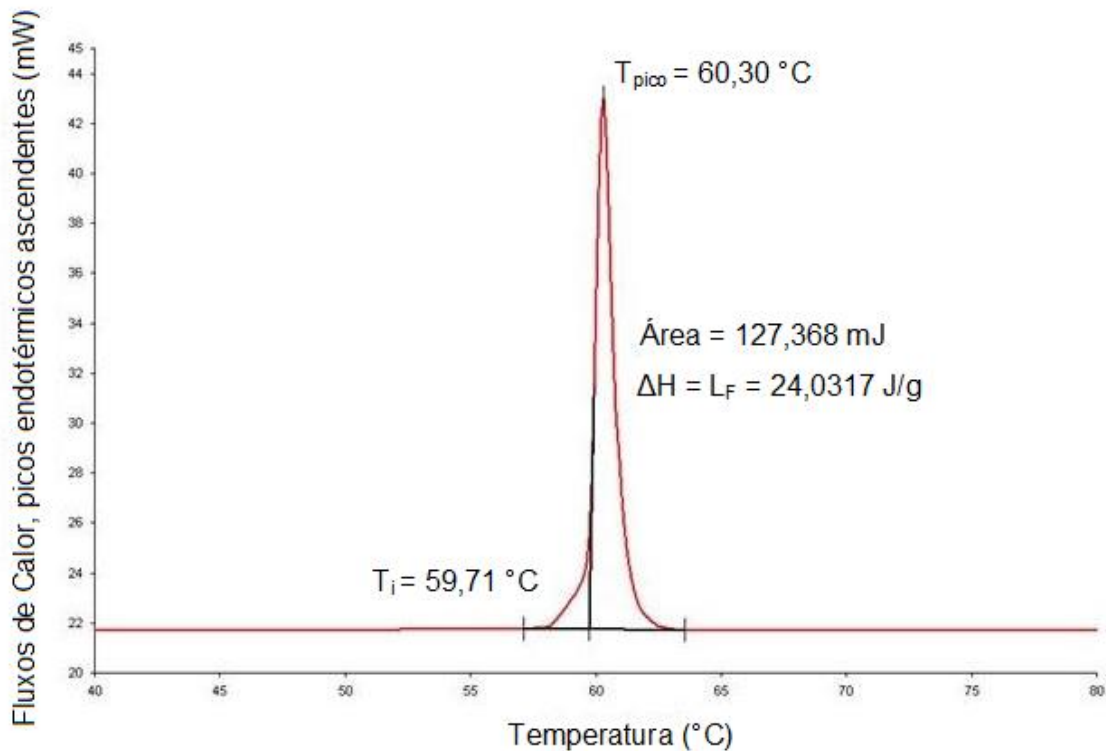


Figura 4.4 – Análise térmica, ponto de fusão da amostra.

A Figura 4.5 mostra um gráfico comparando a calor específico da liga utilizada com a dos elementos que a constituem (Tabela 2). Por ser um fator intrínseco dos materiais, a grande discrepância nos valores de calor específico entre os elementos constituintes e a liga em si, provavelmente se deve aos tipos de ligações entre seus átomos e sua estrutura cristalina.

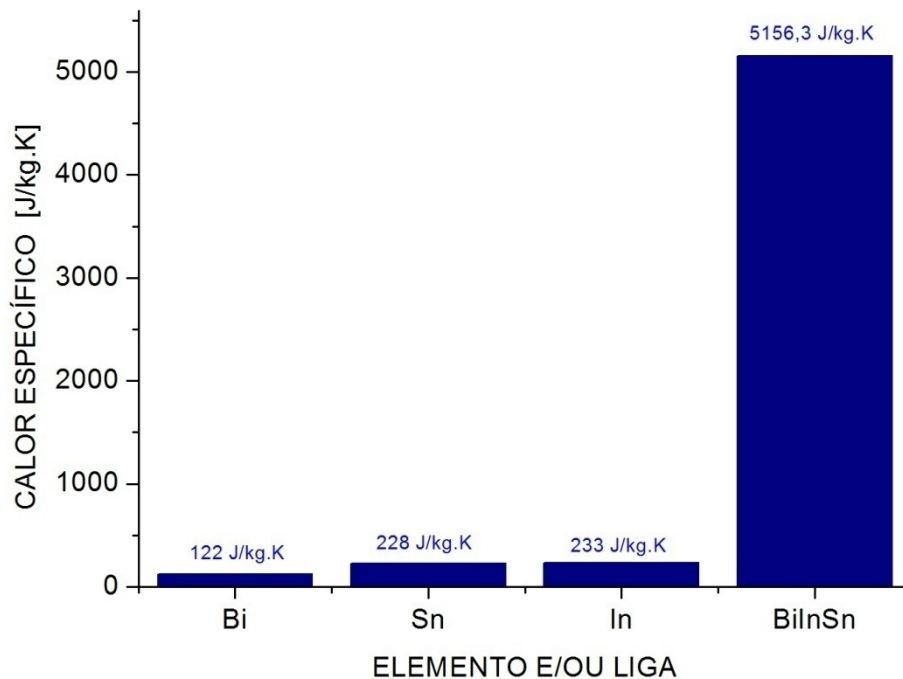


Figura 4.5 – Calor específico da liga e de seus elementos constituintes.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a visualização da superfície de amostras volumosas, através da sua varredura com um feixe de elétrons. A imagem no MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra analisada. Para tal, ela é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e, com o auxílio dos sinais secundários originados, a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, gerando a imagem do objeto. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a sua interpretação. A aquisição de sinal digital possibilita o seu processamento, bem como a manipulação e o processamento das imagens (MANNHEIMER, 2002).

As possibilidades de informações oriundas desta técnica não se limitam apenas àquelas relacionadas com a topografia da amostra. Informações relativas à composição superficial do material também podem ser obtidas. Isto pode ocorrer quando elétrons primários colidem com os átomos do material analisado resultando na promoção de elétrons do sólido para níveis mais energéticos. Os elétrons dos átomos excitados irão decair ao seu estado fundamental e emitir fótons de raios X característicos. O sinal de raios X emitido pode ser selecionado e agrupado por energia num detector de energia dispersiva de raios X (EDS). Estas contribuições são características dos elementos que as produzem e o MEV pode usar estes sinais para produzir imagens elementares, que apresentam a distribuição parcial dos elementos particulares no campo de visão (BRUNDLE, 1992).

O sistema de detecção por EDS proporciona uma análise química quantitativa da amostra, fornecendo um espectro ordenado que permite a identificação dos elementos químicos majoritários presentes (MANNHEIMER, 2002).

As análises de MEV e EDS neste trabalho foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, Figura 4.6, 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 em ambos os equipamentos.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam-se as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados das amostras estudadas: gotículas (μg) obtidas no *drop tube*; esferas (1g) que se solidificaram na ponta da ampola utilizada no *drop tube*; e placas planas (1g) solidificadas em lâminas de vidro. Observam-se nelas a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma com tonalidade de cinza clara e outra cinza escura.



Figura 4.6 – Microscópio eletrônico de varredura JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X.

Através das imagens, observa-se que a liga apresenta regiões com estruturas que lembram lamelas, mas não são predominantes em toda a amostra, e outras com estruturas irregulares, predominantes na amostra. Com isso concluí-se que a liga em questão possui estruturas regulares complexas.

Quanto ao efeito da microgravidade na estrutura das amostras, ele é quase imperceptível. Nota-se apenas uma redução das regiões que apresentam estruturas lamelares nas amostras, mas não se pode concluir se essa redução se deve à microgravidade propriamente ou à variação da velocidade de solidificação das amostras.

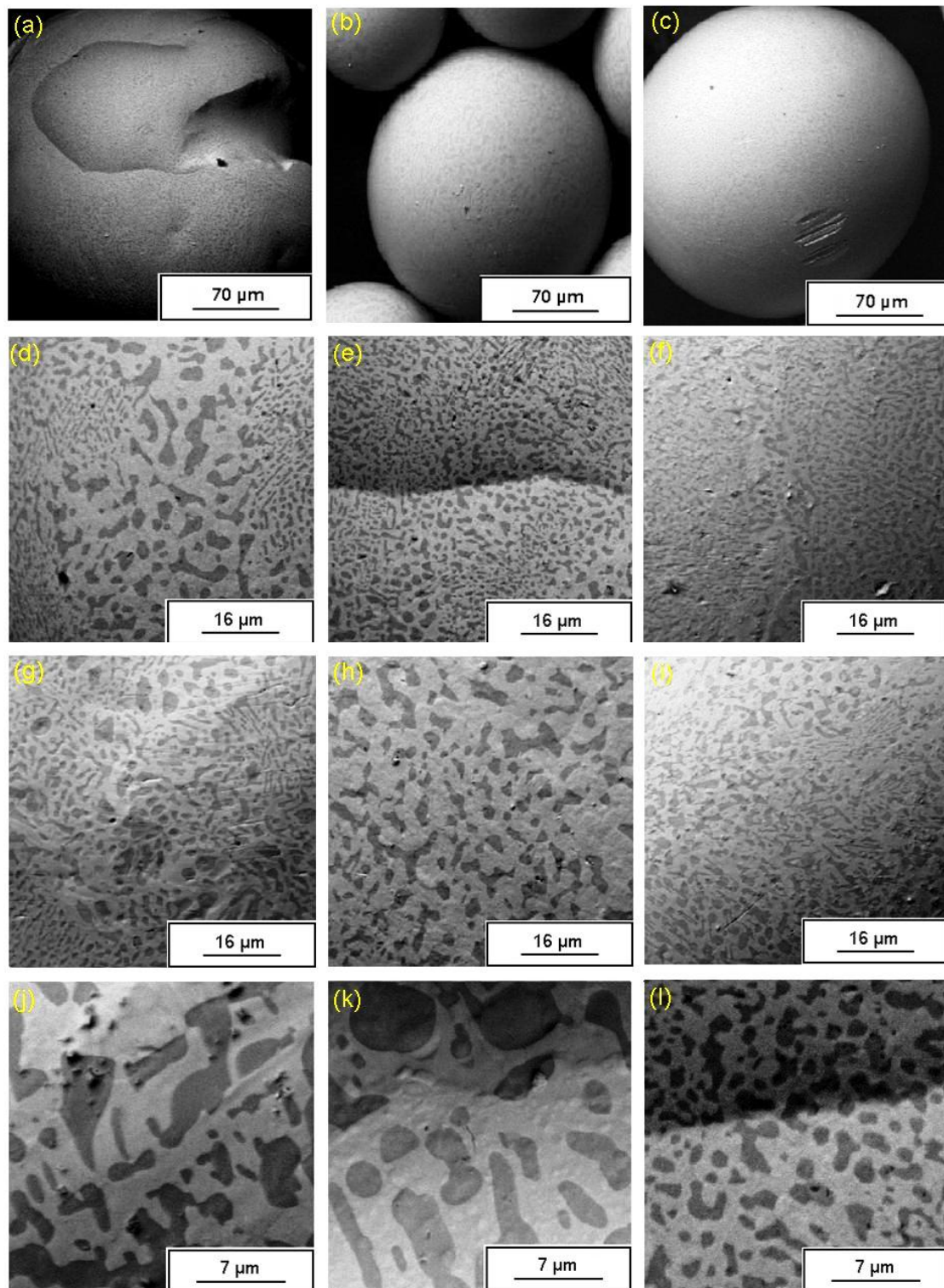


Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV das gotículas (μg) de BiInSn, com aumento de: (a), (b) e (c) de 500X; (d), (e), (f), (g), (h) e (i) de 2000X; (j), (k) e (l) de 5000X.

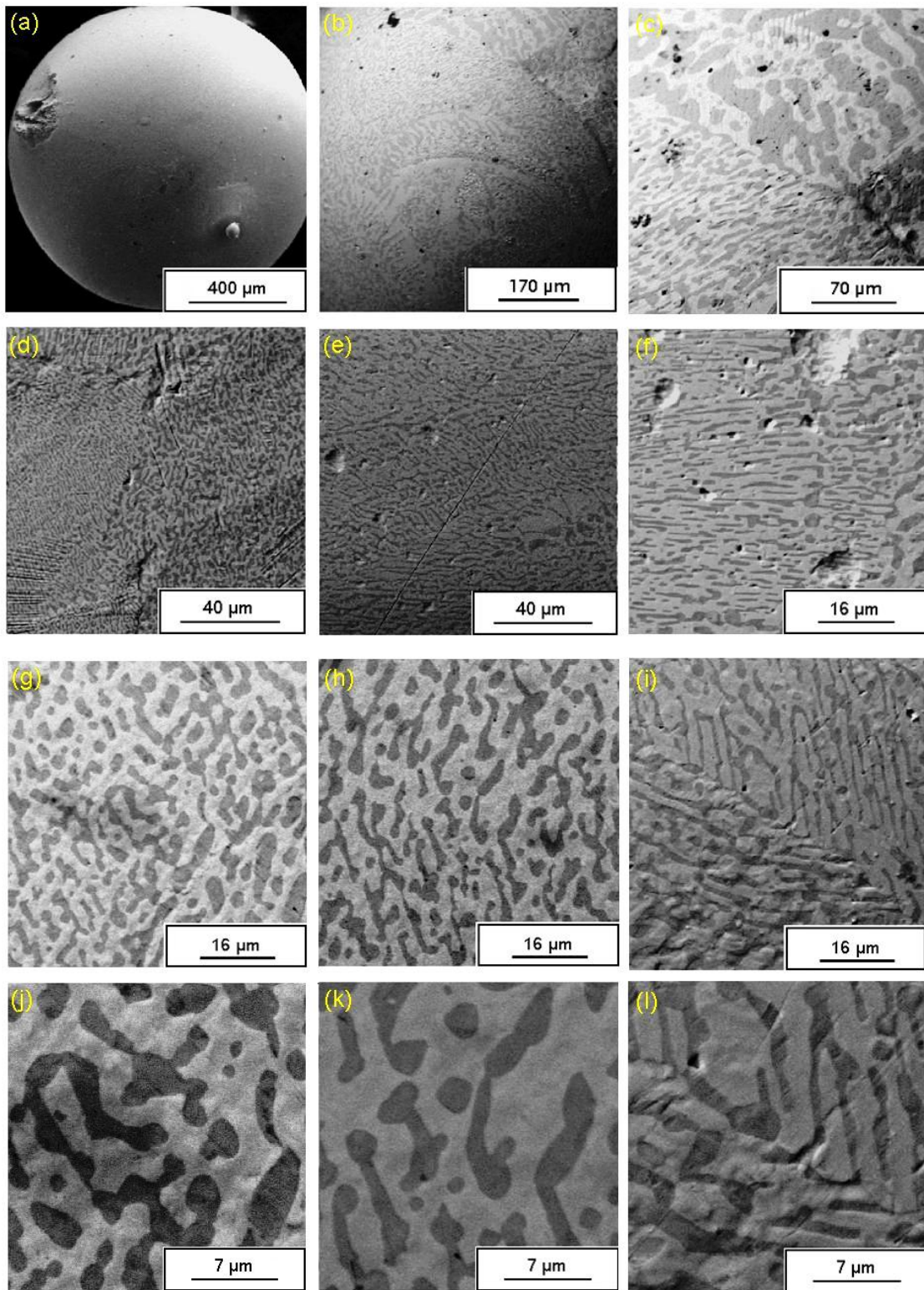


Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV das esferas (1g) de BiInSn, com aumento de: (a) de 100X; (b) de 200X; (c) de 500X; (d) e (e) de 1000X; (f), (g), (h) e (i) de 2000X; (j), (k) e (l) de 5000X.

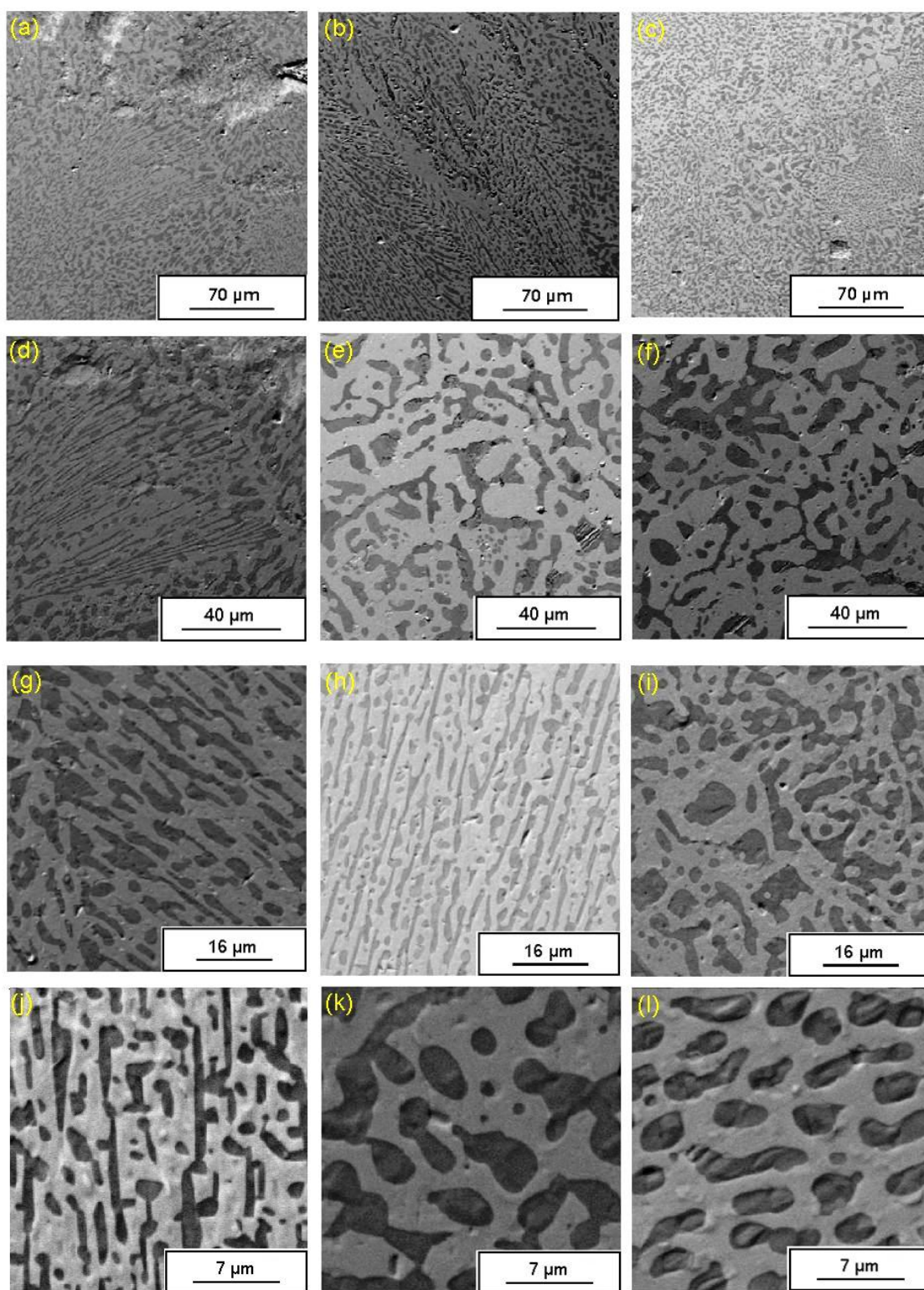


Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV das placas (1g) de BiInSn, com aumento de: (a), (b) e (c) de 500X; (d), (e) e (f) de 1000X; (g), (h) e (i) de 2000X; (j), (k) e (l) de 5000X.

A análise por EDS foi realizada de forma pontual em cada uma das fases das amostras. Salienta-se que, para a aquisição dos dados utilizam-se imagens com ampliação de 5000X e escolhem regiões claras e escuras das fases eutética com áreas de aproximadamente 5 μm ou superiores, para garantir confiabilidade da amostra, uma vez que a penetração do feixe de elétrons na amostra tem diâmetro máximo médio de 5 μm .

Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, apresentam-se os espectros obtidos pela técnica de energia dispersiva, obtidos da análise por EDS das amostras, salienta-se que a análise por EDS é realizada levando-se em conta a percentagem atômica da liga que é $\text{Bi}_{21,05}\text{In}_{60,13}\text{Sn}_{18,82}$ (% at.), mostrando os picos do Bi, In e Sn correspondentes de cada uma das fases da liga de BiInSn. Constata-se pela a análise que a fase escura é subdividida em duas fases distintas, uma com predominância de índio e outra com estanho. Devido a esses elementos serem vizinhos de tabela periódica não foi possível distinguir nas imagens de MEV a presença das três fases presentes na liga. Na Tabela 6, apresentam-se os resultados do tratamento estatístico dos dados obtidos no EDS.

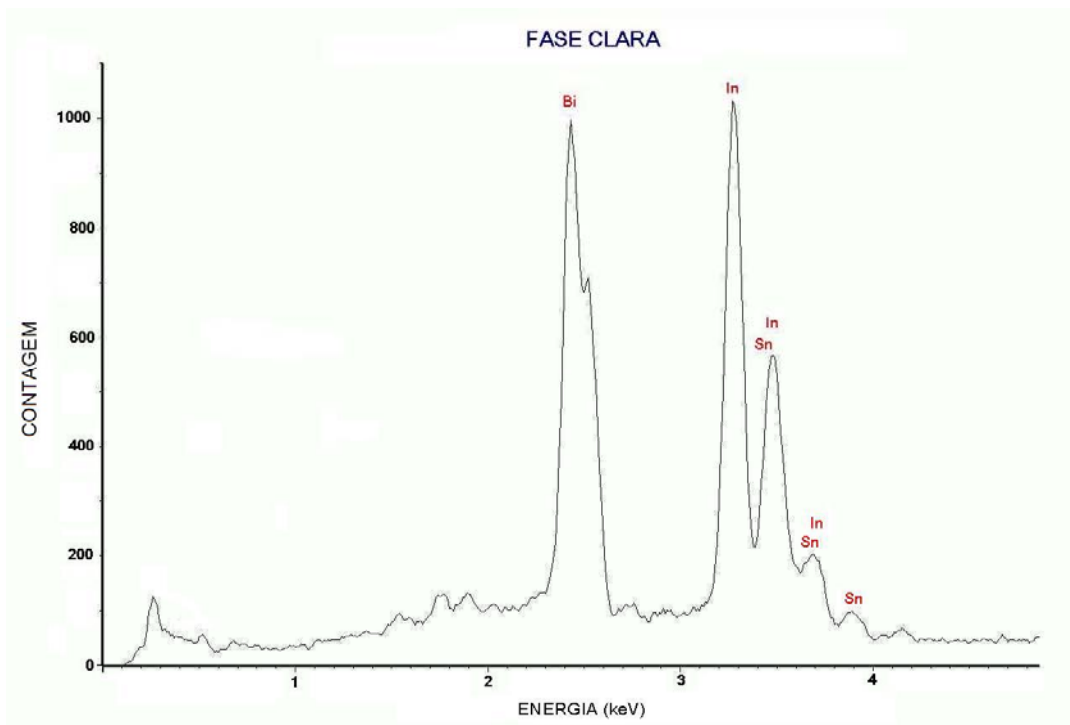


Figura 4.10 – Espectro por energia dispersiva da Fase Clara.

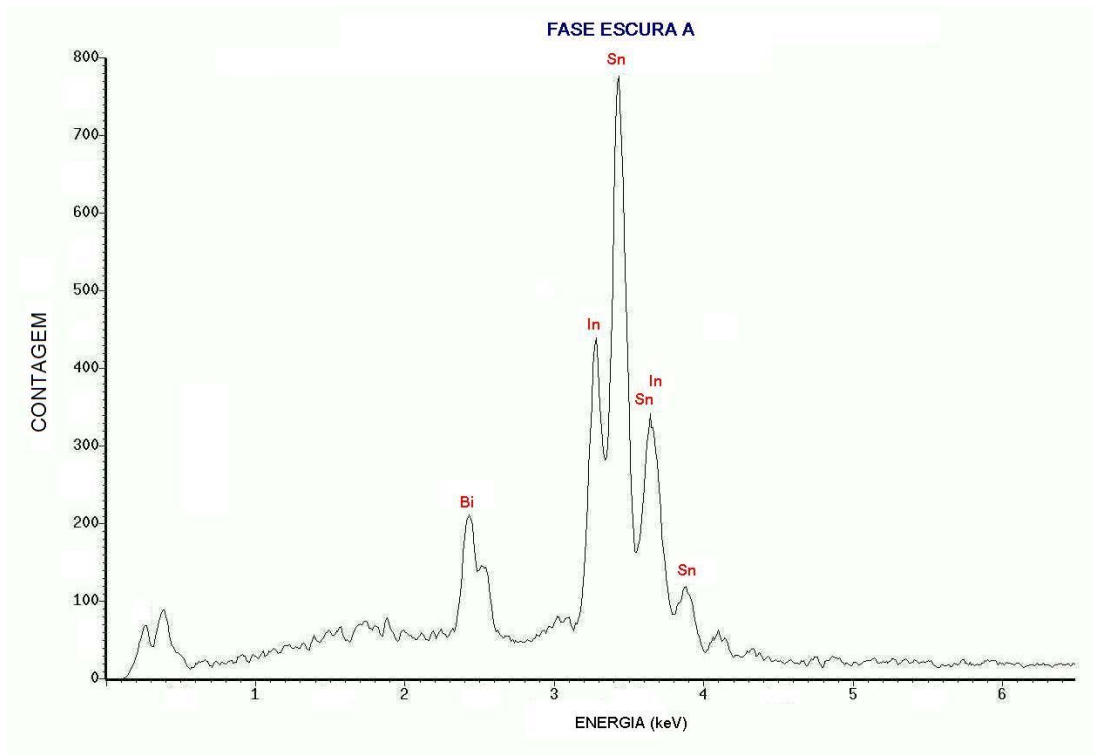


Figura 4.11 – Espectro por energia dispersiva da Fase Escura A.

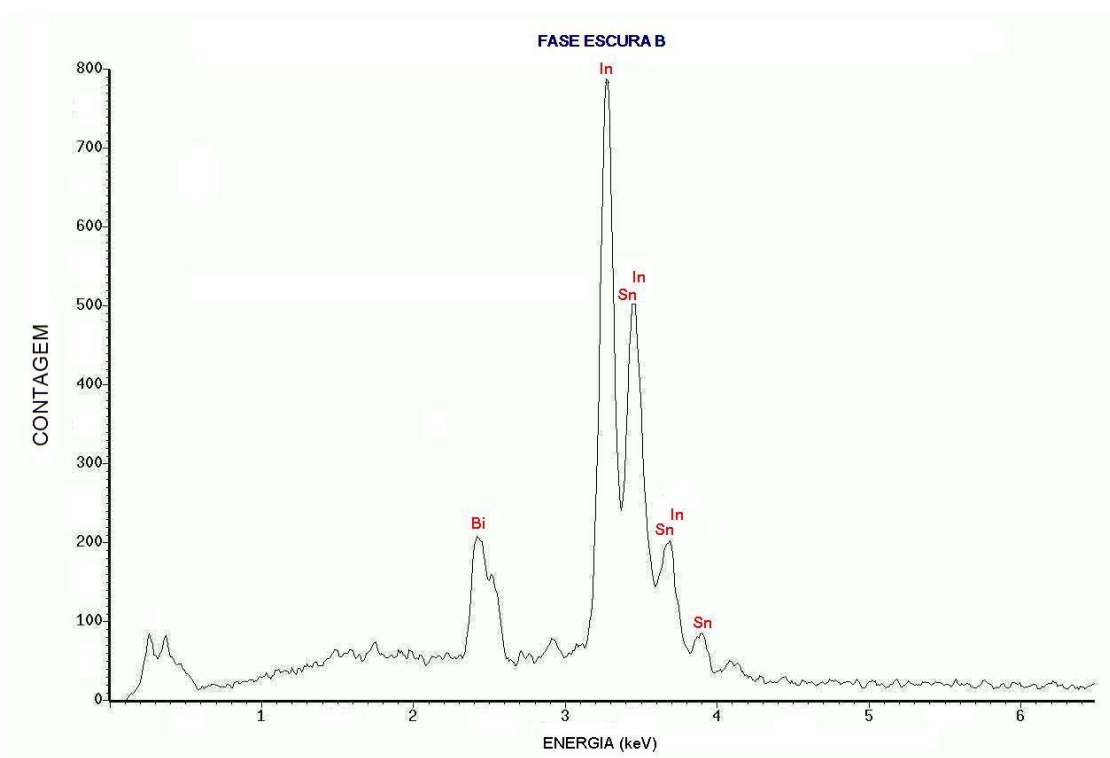


Figura 4.12 – Espectro por energia dispersiva da Fase Escura B.

Tabela 6 – Resultados estatísticos do EDS das amostras

Fase	Placa (1g) (% at.)		Esfera (1g) (% at.)		Gotículas (µg) (% at.)	
	Elemento	Valor	Elemento	Valor	Elemento	Valor
Clara	Bi	24,73 ± 4,93	Bi	24,45 ± 1,48	Bi	24,74 ± 2,66
	In	63,65 ± 4,60	In	57,71 ± 1,47	In	57,99 ± 5,78
	Sn	11,85 ± 9,38	Sn	17,84 ± 1,84	Sn	17,28 ± 8,05
Escura A	Bi	6,82 ± 1,89	Bi	7,48 ± 1,24	Bi	7,79 ± 1,23
	In	33,83 ± 6,54	In	27,66 ± 2,14	In	32,06 ± 5,48
	Sn	59,33 ± 7,70	Sn	64,86 ± 3,30	Sn	60,16 ± 5,47
Escura B	Bi	5,02 ± 1,38	Bi	5,59 ± 1,96	Bi	5,92 ± 2,28
	In	67,66 ± 7,37	In	59,36 ± 1,65	In	61,98 ± 7,87
	Sn	27,31 ± 8,32	Sn	35,05 ± 1,79	Sn	32,08 ± 7,86

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, são apresentados os resultados do tratamento estatístico dos dados obtidos no EDS pontual das fases das amostras na forma de gráficos (% atômica x tempo de solidificação).

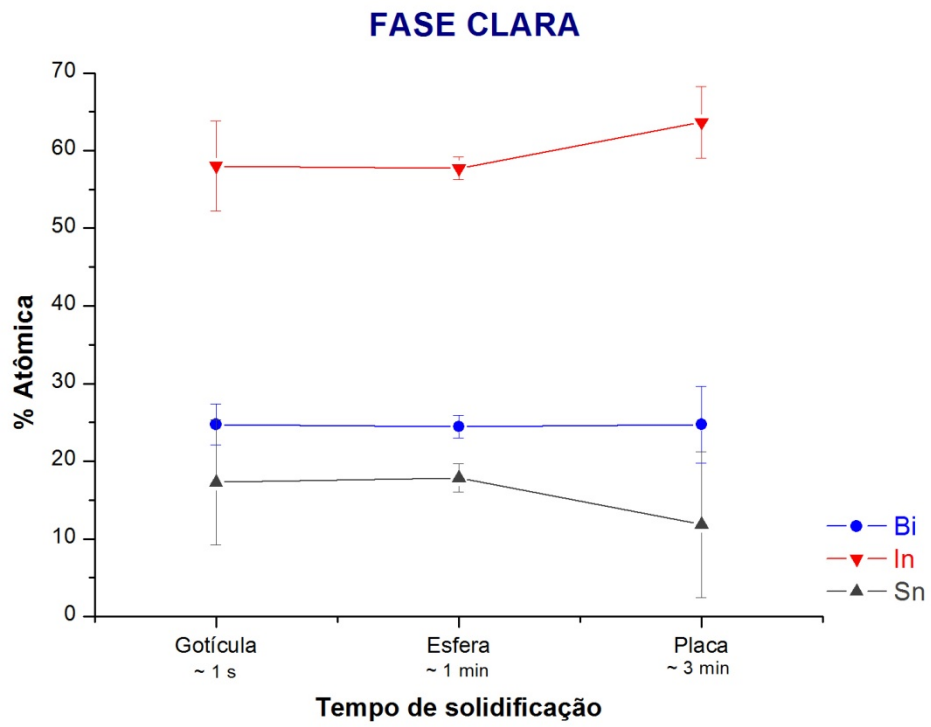


Figura 4.13 – Resultados EDS para a Fase Clara.

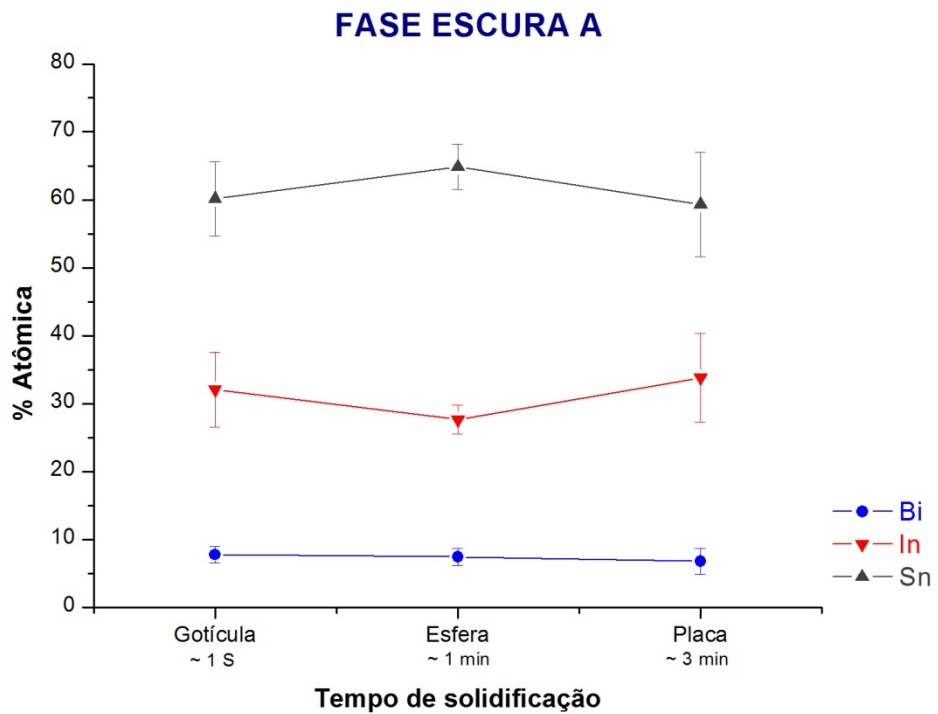


Figura 4.14 – Resultados EDS para a Fase Escura A.

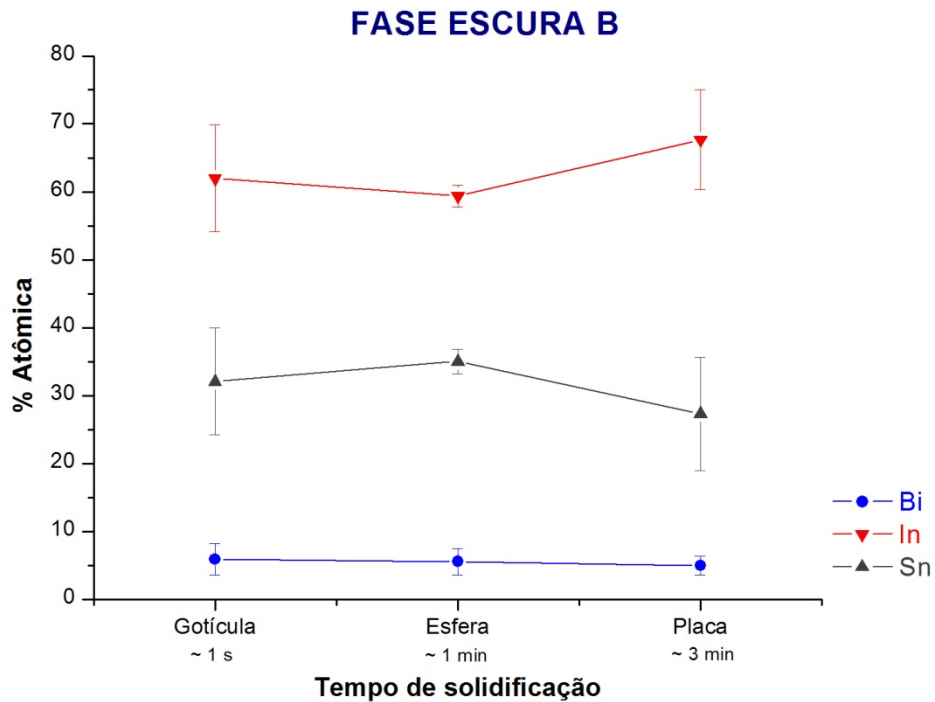


Figura 4.15 – Resultados EDS para a Fase Escura B.

Ao analisar os resultados do EDS, tem-se que:

- a porcentagem de bismuto é praticamente constante nas três fases presentes nas amostras, independente do tempo de solidificação de cada amostra, sendo que, na Fase Clara, essa porcentagem é maior ($\approx 24\%$) em relação às Fases Escuras A e B (5% - 8%);
- na Fase Clara, com o aumento do tempo de solidificação, ou seja, com a diminuição da velocidade solidificação, ocorre um aumento da porcentagem de índio de cerca de 58% para 64%, junto com uma diminuição simultânea da porcentagem de estanho de cerca de 18% para 12%;
- na Fase Escura A, as porcentagens de índio e estanho são praticamente constantes, aproximadamente 30% e 60%, respectivamente. Nesta fase observa-se uma pequena variação dessas porcentagens quando se alterou a forma da amostra de plana para esférica;

- na Fase Escura B, com o aumento do tempo de solidificação ocorre um aumento da percentagem de índio de cerca de 62% para 68%, junto com uma diminuição simultânea da percentagem de estanho, de cerca de 33% para 27%.

Ao comparar os dados obtidos mais próximos do equilíbrio, ou seja, os dados das amostras com maior tempo de solidificação, com os diagramas de fases binários dos elementos constituintes da liga (Figura 2.16), verifica-se que:

- ao comparar-se a Fase Clara com o diagrama de fases binário Bi-In, percebe-se que esta tende a formar a liga BiIn_2 com a presença de átomos de estanho na sua rede, provavelmente como impurezas substitucionais, devido ao tamanho dos átomos de Bi, In e Sn;
- ao comparar-se a Fase Escura A com o diagrama de fases binário In-Sn, percebe-se que esta tende a formar a solução sólida $\beta + \gamma$ com átomos de bismuto na sua rede, provavelmente como impurezas substitucionais, devido ao tamanho dos átomos de Bi, In e Sn;
- ao comparar-se a Fase Escura B com o diagrama de fases binário In-Sn, percebe-se que esta tem composição próxima da liga $\text{In}_{55,2}\text{Sn}_{44,8}$ % p., tendendo a formar a solução sólida β com átomos de bismuto na sua rede, provavelmente como impurezas substitucionais, devido ao tamanho dos átomos de Bi, In e Sn.

Com a análise por EDS verificou-se, principalmente, a influência da velocidade de solidificação na composição da liga, Observa-se que, com a diminuição da velocidade de solidificação, a solidificação ocorre mais próxima do equilíbrio, ocorrendo assim uma maior difusão dos átomos presentes.

Como esperado, nas amostras solidificadas no *drop tube* apresentam uma solidificação fora do equilíbrio devido ao alto grau de super-resfriamento e as altas taxas de resfriamento as quais foram submetidas.

4.4. Difração de raios X (XRD)

O fenômeno da difração de raios X (XRD) envolve a interação entre a radiação eletromagnética X e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de microm (10⁻⁶ m). A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; porém, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo a qual, quando raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios X e da distância d entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem à equação (4.2) (KELLY, 2000; CULLITY, 1978):

$$n\lambda = 2d\sin\theta . \quad (4.2)$$

A técnica de difração de raios X analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não-destrutiva. É a técnica mais largamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas das intensidades dos picos de difração (BRUNDLE, 1992).

O difratograma XRD da liga eutética BiInSn deste trabalho foi obtido usando um sistema Philips, Figura 4.16, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação Cu_{k α} , localizado no LAS/INPE. O espectro foi coletado com um passo de 0,02°

e 0,8 s de integração. Os valores de 2θ utilizados na varredura variaram de 10° a 90° .

A análise dos espectros obtidos foi feita tomando-se como referências os padrões coletados na base de dados de difração do pó JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JOINT, 2002).

A Figura 4.17 apresenta o difratograma obtido no ensaio, enquanto que a Tabela 7 mostra a posição e intensidade relativa dos picos da amostra obtidos.



Figura 4.16 – Difratômetro convencional PHILIPS PW 1830 / 40.

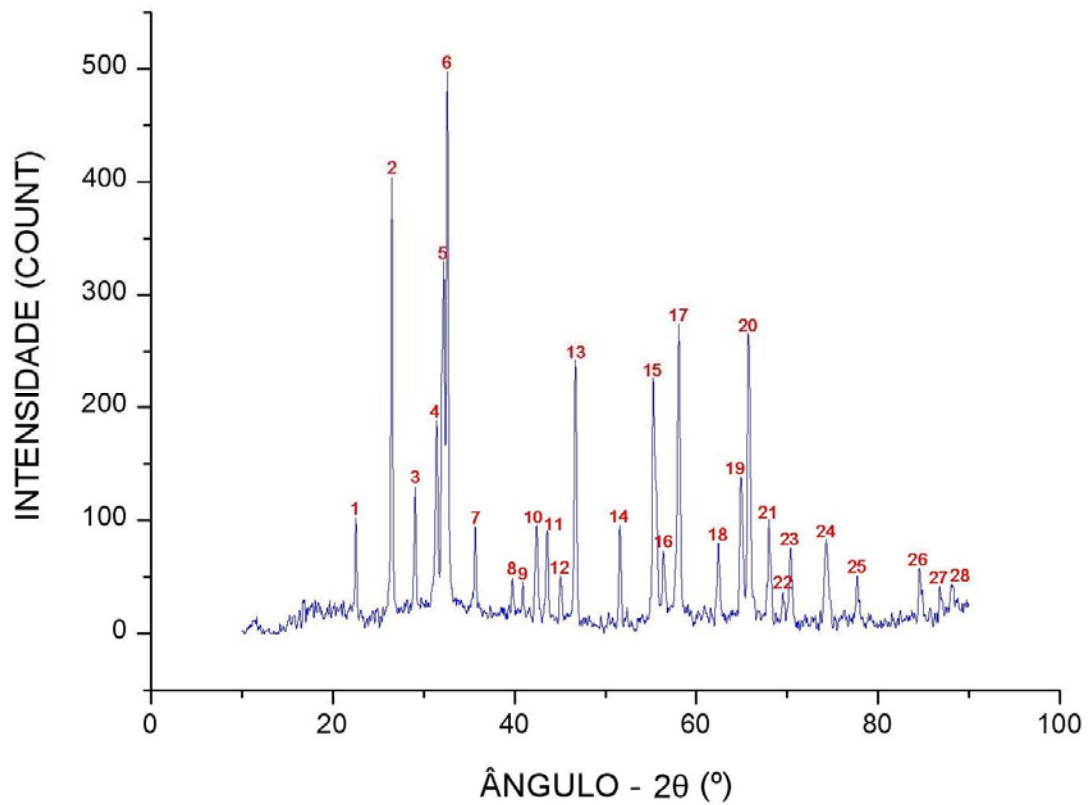


Figura 4.17 – Difratoograma da amostra.

Com os dados obtidos no difratograma, por meio de comparações com as fichas de referência, existentes, do JCPDS dos elementos constituintes da liga e de ligas binárias formadas pelos mesmos, não foi possível identificar a estrutura cristalina formada, nem os seus picos.

Tabela 7 – Posição e intensidade relativa dos picos da amostra

Pico	2θ (°)	Intensidade	Intensidade Relativa	d (Å)
1	22,526	101,475	20,41	3,955
2	26,471	403,557	81,19	3,372
3	29,058	128,890	25,93	3,062
4	31,408	187,536	37,73	2,845
5	32,184	329,988	66,39	2,78
6	32,593	497,079	100,00	2,742
7	35,654	93,840	18,88	2,515
8	39,750	48,728	9,80	2,265
9	40,892	45,431	9,14	2,208
10	42,423	95,749	19,26	2,133
11	43,587	91,238	18,35	2,076
12	45,053	50,810	10,22	2,010
13	46,670	241,845	48,65	1,941
14	51,584	95,749	19,26	1,770
15	55,227	225,361	45,34	1,661
16	56,348	73,366	14,76	1,633
17	58,073	273,424	55,01	1,586
18	62,427	79,786	16,05	1,487
19	64,906	137,565	27,67	1,435
20	65,682	265,442	53,40	1,420
21	67,967	100,434	20,20	1,378
22	69,498	36,755	7,39	1,351
23	70,382	75,795	15,25	1,336
24	74,283	83,083	16,71	1,277
25	77,689	50,463	10,15	1,228
26	84,523	57,750	11,62	1,145
27	86,764	42,655	8,58	1,121
28	88,122	42,308	8,51	1,107

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os estudos estão focalizados na obtenção de amostras solidificadas em microgravidade de uma liga metálica eutética BiInSn, por meio de um tubo de queda livre, e na caracterização da liga de BiInSn utilizada. Foi utilizado para realização do trabalho o *drop tube* do LAS / CTE – INPE (AN *et al.*, 2007) e adaptaram-se os parâmetros do experimento às características conhecidas da liga estudada até então, ponto de fusão de aproximadamente 60 °C.

Na primeira etapa deste trabalho, o foco foi a obtenção de amostras solidificadas em ambiente de microgravidade fazendo uso de um *drop tube*. Assim, o ajuste dos parâmetros do processo (obtenção da curva de resfriamento da liga e a calibração empírica do equipamento com base na literatura) permitiu a obtenção de gotículas com a forma de elipsóides com diâmetro variando entre 0,2 e 0,4 mm.

Mesmo não se obtendo esferas perfeitas, como o esperado pela literatura, a primeira etapa foi concluída com êxito, pois atingiu seu objetivo principal que era a obtenção de amostras solidificadas em microgravidade. A forma elíptica das amostras deu-se, principalmente, devido às características do material utilizado (baixo ponto de fusão) não serem ideais ao comprimento do tubo.

A segunda etapa desse trabalho teve como foco a caracterização da liga utilizada, uma vez que a única informação que se tem na literatura (MEI *et al.*, 1996 e AMERICAN ELEMENTS, 2008) é que seu ponto de fusão é de aproximadamente 60 °C.

A análise microscopia por imagens (MEV) da liga $\text{Bi}_{32,5}\text{In}_{51}\text{Sn}_{16,5}$ % p., $\text{Bi}_{21,05}\text{In}_{60,13}\text{Sn}_{18,82}$ % at., revelou que ela possui uma estrutura eutética regular complexa, composta por regiões regulares com forma de lamelas e regiões

irregulares na sua maioria. Pela análise por EDS evidencia-se que o material possui três fases distintas: uma fase clara com predominância dos elementos bismuto e índio (numa proporção de aproximadamente 1:2), e duas fases escuras: uma com predominância de índio (aproximadamente 70%) e outra com estanho (aproximadamente 60%). Obteve-se ainda, um difratograma da liga por meio da técnica de XRD; porém, não é possível identificar os picos obtidos no mesmo por falta de informações na literatura.

Nessa etapa realizaram-se ainda ensaios para determinar algumas propriedades da liga BiInSn utilizada neste trabalho e com os seguintes resultados: ponto de fusão (T_F) de 60,30 °C; calor específico (C_p) a 25 °C de 5,159 J/g.°C; calor latente de fusão (L_F) 24,0317 J/g; e a massa específica (d) de 8050(24) kg/m³ a 21 °C.

Após a caracterização da liga, as amostras obtidas em microgravidade foram comparadas com as obtidas em gravidade normal. Com relação à microestrutura observa-se uma pequena diminuição das regiões com estruturas lamelares nas amostras em microgravidade. Com relação à composição das fases eutéticas não é possível verificar a influência da microgravidade na solidificação, mas fica evidente a influência da velocidade de resfriamento na liga.

O estudo da liga Bi_{32,5}In₅₁Sn_{16,5} % p., Bi_{21,05}In_{60,13}Sn_{18,82} % at., revela-se útil para a elaboração de projetos em que se tenha a realização de experiências em ambientes com longa duração de microgravidade, como na Estação Espacial Internacional (ISS) ou nos ônibus espaciais, onde, devido à presença de tripulação, os requisitos de segurança e de seleção de materiais embarcados são extremamente rigorosos. Esse ponto deve ser ressaltado pois a liga utilizada neste trabalho é um excelente candidato para estes ambientes restritos, por apresentar baixa temperatura de fusão e também ser livre de

elementos tóxicos como o chumbo e o cádmio, que normalmente estão presentes em outras ligas de mesmo propósito.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão para trabalhos futuros é uma análise microscópica mais detalhada da microestrutura, utilizando outra variedade de técnicas para complementar essa análise inicial realizada, assim como uma investigação mais completa das propriedades da liga (propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas).

A continuidade desse trabalho estudando a influência da microgravidade na solidificação de ligas metálicas também se faz necessária, mas utilizando, preferencialmente, amostras mais volumosas da liga e técnicas em que estas fiquem expostas por um tempo maior a ambientes de microgravidade, para que sua influência não fique mascarada e seja facilitada sua análise posterior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Espacial Brasileira (AEB). **Microgravidade**. Disponível em: <<http://www.aeb.gov.br/conteudo.php?ida=15&idc=46> >. Acessado em: 09/abr./2008.

ALFA AESAR. **Research chemicals, metals a materials**. [S.l]: A Johnson Matthey Company, 1997

AMERICAN ELEMENTS. **Indium bismuth tin alloy**. Disponível em: <<http://www.americanelements.com/biinsn.html>>. Acessado em: 09/abr./2008.

AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N.; BOSCHETTI, C.; TOLEDO, R. C.; MATTOS, M. B. de. Drop tube for containerless solidification under microgravity environment. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY (PTECH 2007), 6., 2007, Búzios. **Proceedings...**Búzios: [s.n], 2007.

AUTHIER, A.; BENZ, K. W.; ROBERT, M. C.; WALLRAFEN, F. Crystal growth from solutions. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space: a european perspective**. -. Berlin, Germany: Springer, 1987. p. 405-449.

BANDEIRA, I. N. **Proposta ao anúncio de oportunidade para vôo suborbital com o foguete de sondagem VS-30: forno multiusuário para solidificação (FORMU-S)**. São José dos Campos: INPE, 2001. 24 p. (INPE-8398-PRP/224).

BRUNDLE, R.C.; EVANS JR., C.A.; WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth-inemann, 1992.

CADMOS. **Experimentation Ressources**: International Space Station. 2007. Disponível em: <http://cadmos.cnes.fr/en/cadmos_centre/experimentation_capabilities.html>. Acesso em: 03/abr./2008.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de S. M. S. SOARES; Revisão de P. E. V. DE MIRANDA. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002. 589 p. ISBN 85-216-1288-5.

CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978.

CASTRO, W. B. Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia E Aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, n.1, p. 37-44, 2006.

CHALMERS. B. **Principles of solidification**. - New York, NY: JOHN WILEY, 1964. 319 p., 2416 cm. (WILEY SERIES ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF MATERIALS).

CORRÊA JUNIOR, F. DE A. **Missões suborbitais em microgravidade: operação cumã II**. Seminário sobre os resultados da Missão Centenário, São José dos Campos, SP, 21 e 22 de novembro de 2006. Disponível em: <http://www.aeb.gov.br/area/multimedia/apresentacoes/microgravidade/3_ApresentacaoFlavio.pdf>. Acessado em 01/dez./2008.

CULLITY, B.D.; STOCK, R.S.; STOCK, S. **Elements of x-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Adison-Wesley, 1978. 664 p.

DAVIS, J.R. **Metals handbook** . DESK EDITION. MATERIALS PARK, OH: ASM INTERNATIONAL, 1998. 1521 p.: il. ISBN 0871706547.

DEFESA@NET. **Os diversos espectros de microgravidade**. André Mileski. 2006. Disponível em: <http://www.defesanet.com.br/imagens/space/aeb/mission/variety_of_microgravity.jpg>. Acessado em: 03/abr./2008.

DREHMAN, A. J.; TURNBULL, D. Solidification behavior of undercooled Pd₈₃Si₁₇ and Pd₈₂Si₁₈ liquid droplets. **Scripta Metallurgica**, v. 15, n. 5, 1981. p. 543-548.

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. p. 477-516.

FLEMINGS, M. C. **Solidification processing**. [S.l]: Mcgraw-hill series in materials science and engineering, 1974.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas, São Paulo: Editora da Unicamp, 2007.

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**, n. 385, p. 128-132, 2004.

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. p. 1-50.

HAN, X. J.; WANG, N.; WEI, B. Rapid eutectic growth under containerless condition. **Applied physics letters**, v. 81, n. 4, p. 778-780, 2002.

HERLACH, D. M. Containerless undercooling and solidification of pure metals. **Annual Review of Materials Science**, v. 21, p. 23-44, 1991. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/aronline>>. Acessado em: 27/nov./2008.

HERRING, H. W.; NAUMANN, R. J.; NASA. **Materials processing in space** : early experiments. -. Washington, D.C.: NASA, 1980. 114 p., 763 cm. (NASA SP-443).

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.

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. p. 313-354.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Base de dados do comitê internacional para padrões de difração do pó**. [S.l.]: JCPDS, 2002. 1CD-ROM.

KELLY, A.; GROVES, G.W.; KIDD, P. **Cristallography and crystal defects**. Revised Edition. John Willey & Sons, 2000. 486p.

KURTZ, W; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**. 4. ed. [S.l.]: TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, 1998.

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

MAZALI, I. O. **Determinação da densidade de sólidos pelo método de arquimedes**. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acessado em: 27/nov./2008.

MEI, Z.; HOLDER, H. A.; PLAS, H. A. V. Low-Temperature Solders. **Hewlett-Packard Journal**, n.10, 1996. Disponível em: <<http://www.hpl.hp.com/hpjournal/96aug/aug96a10.pdf>>. Acessado em: 24/abr./2008.

NASA, Johnson Space Center. **Atlantis Docked to Mir**, Image # STS071-S-072. 07/maio/1995. Disponível em: <<http://grin.hq.nasa.gov/ABSTRACTS/GPN-2000-001315.html>>. Acessado em: 01/dez.2008.

NASA, Kennedy Space Center. **The first Space Shuttle, STS-1, waits on the pad before launch**, Photo # KSC-81PC-0136. 05/mar./1981. Disponível em: <<http://images.ksc.nasa.gov/photos/1981/captions/KSC-81PC-0136.html>>. Acessado em: 01/dez.2008.

NELSON, S. A. **Ternary Phase Diagrams**, 2007. Disponível em: <<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens212/ternaryphdiag.pdf>>. Acessado em: 24/abr./2008.

OHNO, A. **Solidificação dos metais**. Tradução de PONTES, P. DA S. e CUPINI, N. L. São Paulo, SP: LTC, 1988.

PHYSICS CENTRAL. **Fluids in Space: About Microgravity**. Disponível em: <<http://www.physicscentral.com/action/2002/fluids.html>>. Acessado em: 03/abr./2008.

PICCOLI, R., MEXIAS, A., FIGUEIRA, R., MONTEDO, O.; BERTAN, F. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (17º CBECMAT), 17., Foz do Iguaçu, 2006. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n], 2006.

ROGERS, M. J. B.; VOGT, G. L.; WARGO, M. J.; NASA. **Microgravity: teacher's guide with activities in science, mathematics, and technology**. -. Washington, D.C.: NASA, 1997. Disponível em: <<http://teacherlink.ed.usu.edu/tlnasa/units/>>. Acessado em: 24/abr./2008.

ROOSZ, A.; RETTENMAYR, M.; WATRING, D. (Ed.) Solidification and gravity 2000. IN: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND GRAVITY, 1999, Miskolc. **Proceedings...** ZURICH: Trans Tech, 2000. 538 p. ISBN 0-87849-852-4

SELVADURAY, G. **Ternary phase diagrams: an introduction**. 2004. Disponível em: <http://www.sjsu.edu/faculty/selvaduray/page/phase/ternary_p_d.pdf>. Acessado em: 24/abr./2008.

SERWAY, R. A. **Física 1: para cientistas e engenheiros com física moderna**. Tradução de MACEDO, H., 3. ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1996. ISBN 85-216-1075-0

TURNBULL, D.; FISHER, J.C. Rate of nucleation in condensed systems. **J.Chem. Phys.**, v. 17, n. 71, 1949. DOI:10.1063/1.1747055

VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. 2. ed., São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, 1996.

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

WIKIQUOTE. **Monteiro Lobato**. Disponível em:
<http://pt.wikiquote.org/wiki/Monteiro_Lobato>. Acessado em: 03/mar./2009.

APÊNDICE A – TEORIA DE ERROS

Dada uma série de medidas é importante saber representá-la corretamente. Para tanto, deve-se obter o valor representativo da grandeza, isto é, o valor que mais se aproxima do valor verdadeiro (em princípio, desconhecido) e estabelecer, segundo o tratamento estatístico de dados, o intervalo de dúvida (incerteza) que surge devido à presença de efeitos aleatórios durante a realização da experiência. A incerteza da medição estima o quanto o valor obtido difere do valor verdadeiro.

Portanto, avaliar a dispersão de uma medição consiste em obter, em termos estatísticos, a sua incerteza com uma boa confiabilidade. O resultado da medição é tanto melhor quanto mais próximo do valor verdadeiro ele esteja, ou seja, quanto menor o seu erro.

A. 1. ELEMENTOS DO TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS

a. Valor mais provável de uma série de medidas

Dada uma série de n observações de uma quantidade qualquer, cuja distribuição é simétrica, o valor mais provável da grandeza é o valor médio, definido por:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i , \quad (\text{A.1})$$

onde x_i representa cada uma das observações.

b. Desvio-padrão

A qualidade de uma medição está associada a sua repetitividade, isto é, tanto melhor quanto à dispersão dos valores em torno do valor médio. A dispersão estatística de uma série finita de observações é dada pelo desvio-padrão σ_p :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (\text{A.2})$$

onde $x_i - \bar{x}$ são chamados de resíduos ou desvios das medidas.

A. 2. INCERTEZA COMBINADA

Muitas vezes a medição de uma grandeza é realizada de uma maneira indireta, isto é, a partir da medição de outras grandezas. Neste caso, a grandeza obtida indiretamente é representada por uma função do tipo:

$$y = f(a, b, c, \dots), \quad (\text{A.3})$$

onde a, b, c, \dots são as grandezas obtidas diretamente e y é a grandeza obtida indiretamente.

Assim, a incerteza combinada, para a grandeza y pode ser obtida de maneira resumida pela da expressão (A.2):

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \cdot \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \cdot \sigma_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \cdot \sigma_c^2 + \dots + \text{covariâncias}, \quad (\text{A.4})$$

onde:

$\frac{\partial y}{\partial a}$	é a dependência da grandeza primária (y) em relação à grandeza primária a ;
σ_a	é a incerteza da grandeza primária a ;
<i>covariâncias</i>	representam as dependências entre as grandezas primárias.

Como os resultados tratados neste trabalho em geral são independentes, as covariâncias entre as grandezas primárias são iguais a zero. Deste modo, a expressão anterior resume-se em:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \cdot \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \cdot \sigma_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \cdot \sigma_c^2 + \dots \quad (\text{A.5})$$

A seguir são mostradas as expressões de algumas fórmulas de propagação para os casos mais frequentes.

a. Multiplicação por uma constante

Se uma grandeza é obtida por $y = k \cdot a$, onde k é uma constante, a incerteza o valor de y é:

$$\sigma_y = k \cdot \sigma_a \quad (\text{A.6})$$

b. Soma ou subtração

Se uma grandeza é obtida por $y = a \pm b$, a incerteza o valor de y é:

$$\sigma_y = \sqrt{(\sigma_a)^2 + (\sigma_b)^2} \quad (\text{A.7})$$

c. Produto ou quociente

Se uma grandeza é obtida por $y = a \cdot b$ ou $y = a/b$, a incerteza o valor de y é:

$$\sigma_y = y \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} \quad (\text{A.8})$$

d. Potência

Se uma grandeza é obtida por $y = a^n$, onde n é uma constante, a incerteza o valor de y é:

$$\sigma_y = y \cdot n \cdot \frac{\sigma_a}{a} \quad (\text{A.9})$$

APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS COLETADOS DO JCPDS

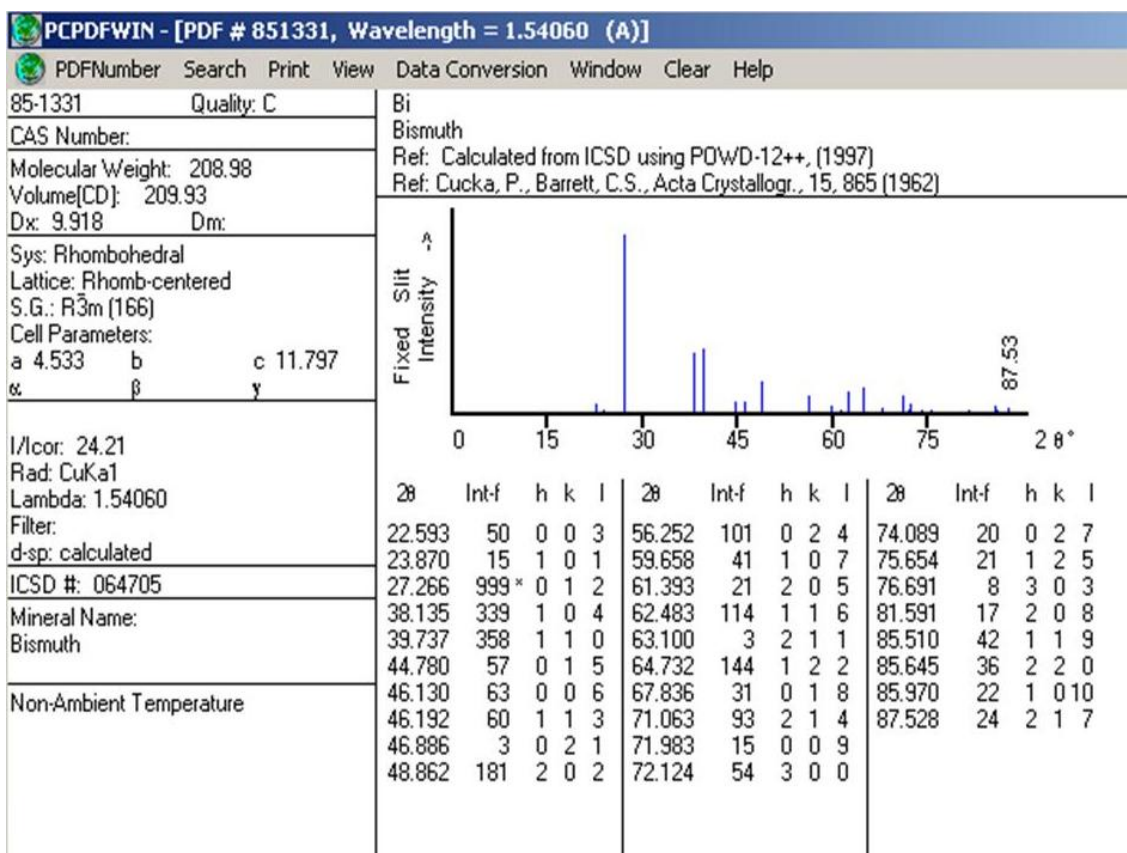


Figura B.1 – Difratoograma do Bi

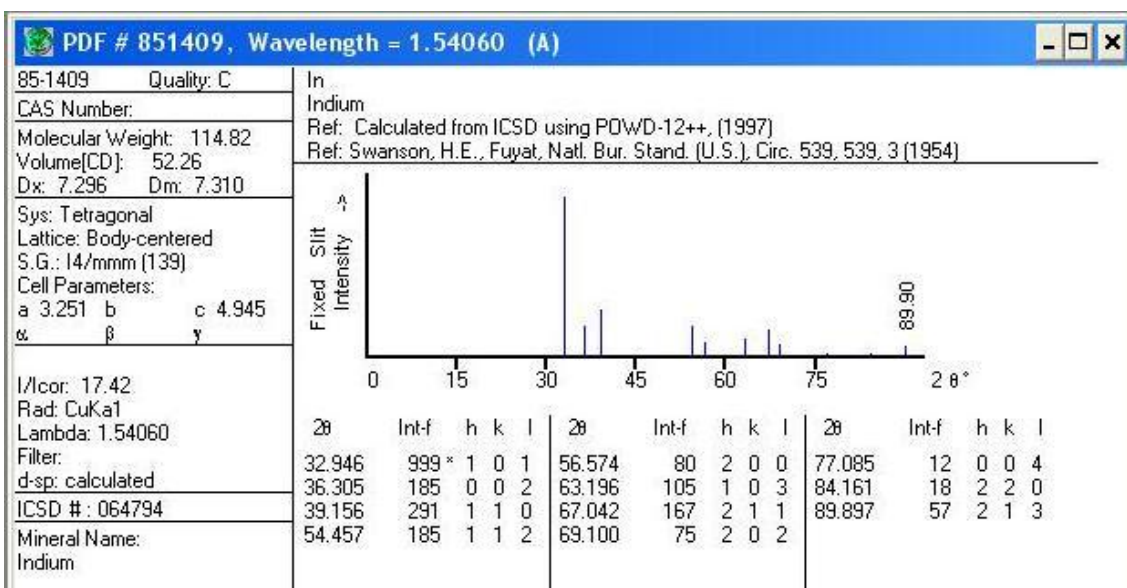


Figura B.2 – Difratoograma do In

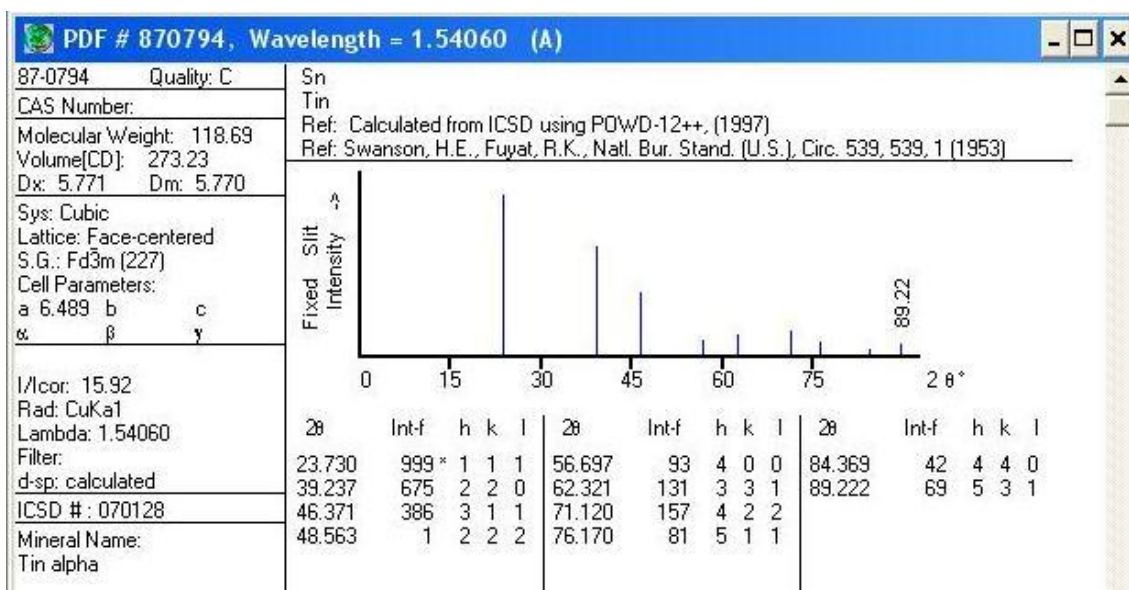


Figura B.3 – Difratoograma do Sn – Cúbico de Faces Centradas (FCC)

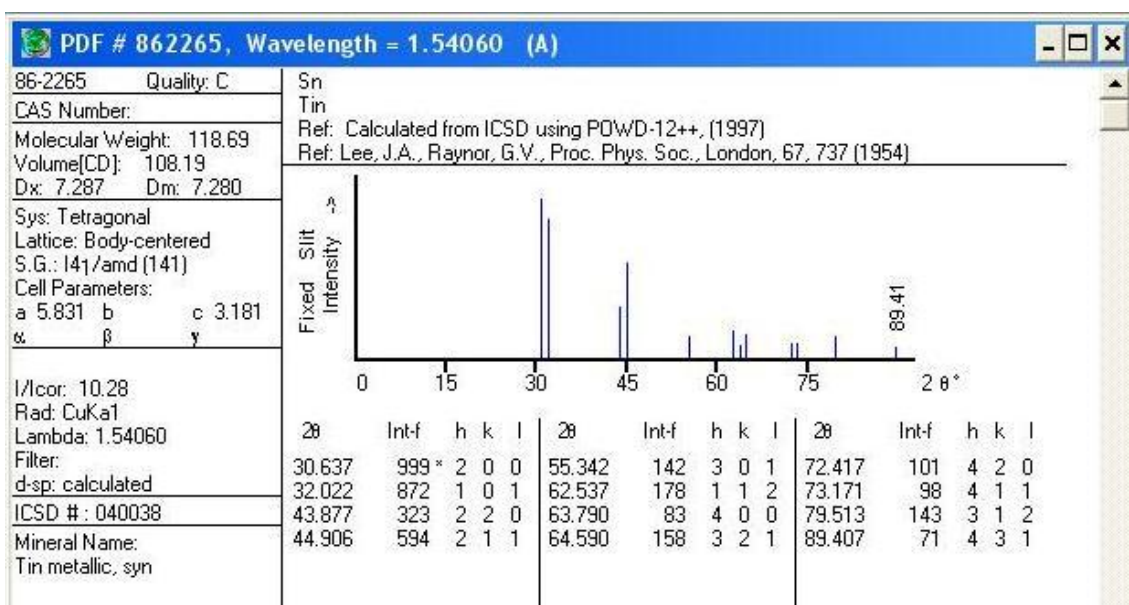


Figura B.4 – Difratoograma do Sn – Tetragonal

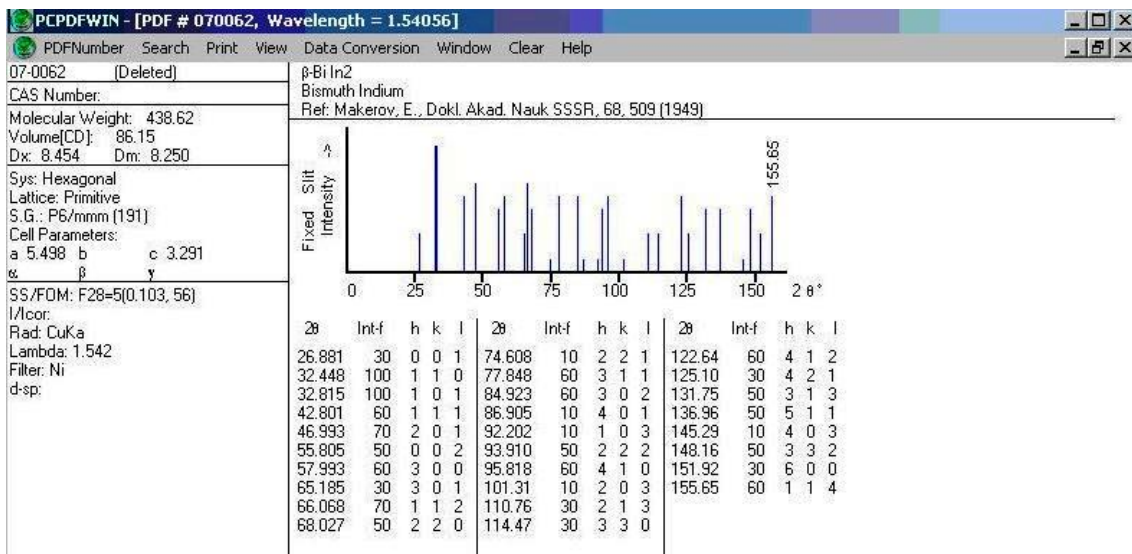


Figura B.5 – Difratoograma do BiIn₂

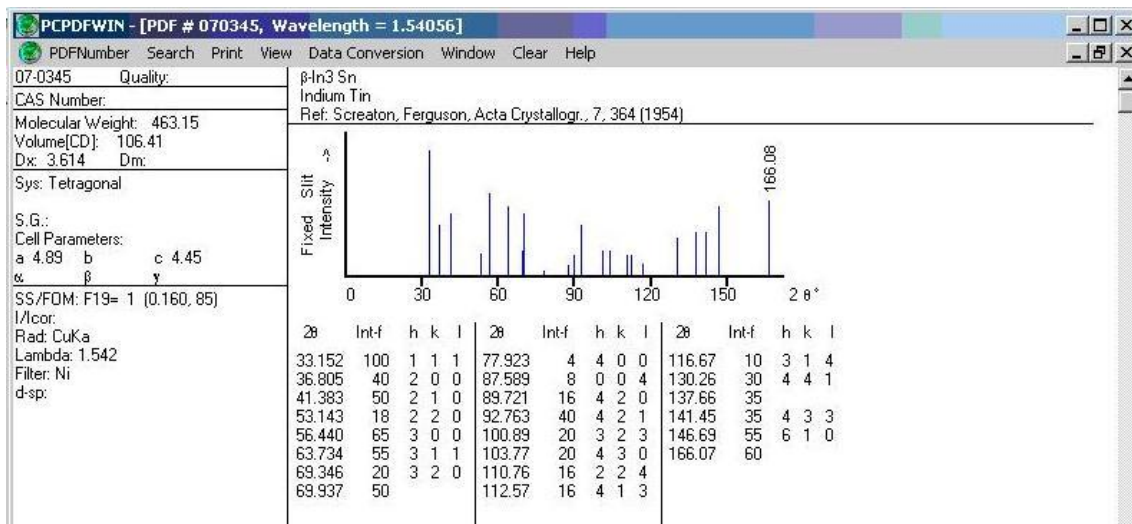


Figura B.6 – Difratoograma do In₃Sn

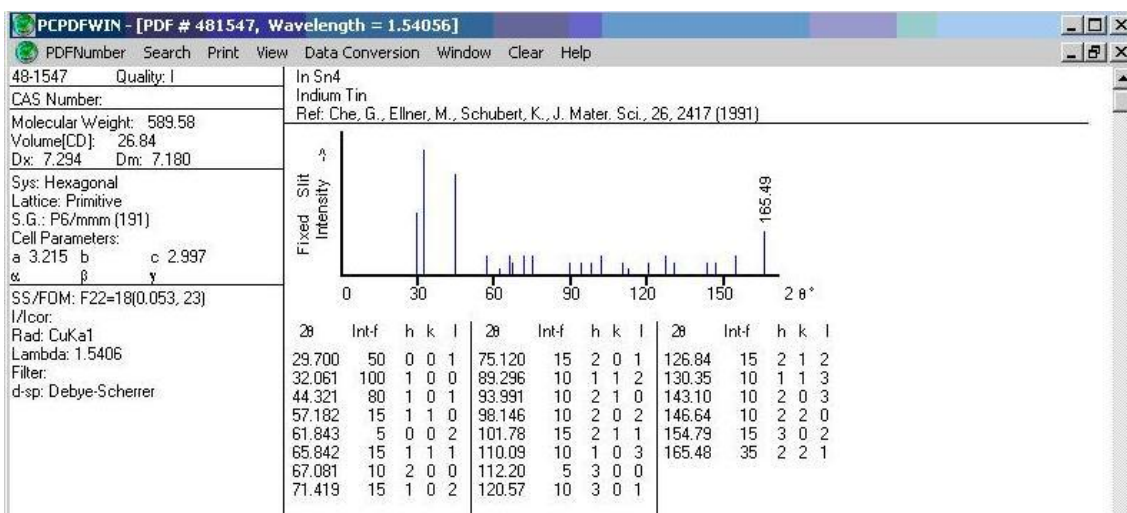


Figura B.7 – Difratoograma do InSn₄

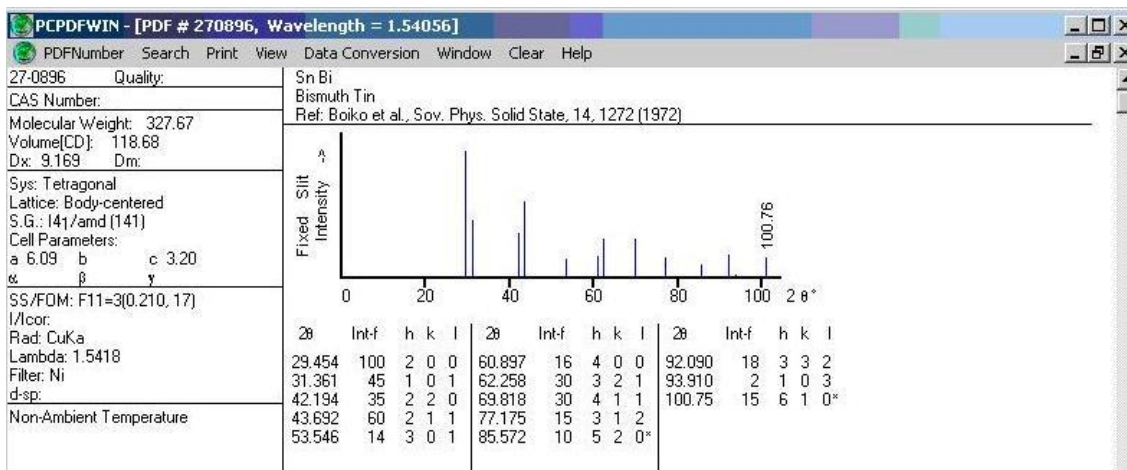


Figura B.8 – Difratoograma do SnBi

ANEXO A – PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

AN, C. Y.; BANDEIRA, I. N.; BOSCHETTI, C.; TOLEDO, R. C.; MATTOS, M. B. de. Drop tube for containerless solidification under microgravity environment. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY (PTECH 2007), 6., 2007, Búzios. **Proceedings...**Búzios: [s.n], 2007.

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 programa 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). Constam 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. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

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