



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL METALOGRÁFICO DE LIGAS EUTÉTICAS OBTIDAS NO TUBO DE QUEDA LIVRE DO LAS/INPE

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(*PIBIC/CNPq/INPE*)**

Anne Karoline dos Santos Poli (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: karoline-poli@hotmail.com

Dr. Chen Ying An (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: chen@las.inpe.br

Dr. Rafael Cardoso Toledo (LAS/CTE/INPE, Coorientador)
Email: rafael@las.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Irajá Newton Bandeira (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2014



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO DE ANÁLISE
MICROESTRUTURAL METALOGRÁFICO DE LIGAS
EUTÉTICAS OBTIDAS NO TUBO DE QUEDA LIVRE DO
LAS/INPE**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(*PIBIC/CNPq/INPE*)**

Anne Karoline dos Santos Poli (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: karoline-poli@hotmail.com

Dr. Chen Ying An (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: chen@las.inpe.br

Dr. Rafael Cardoso Toledo (LAS/CTE/INPE, Coorientador)
Email: rafael@las.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Irajá Newton Bandeira (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2014

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo solidificar uma liga eutética em ambiente de microgravidade, utilizando o tubo de queda livre de 3 m do Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenadoria de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), e estudar a micrografia e a transferência de calor por condução das gotículas obtidas. Para tal, utilizou-se a liga eutética de $\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43}$ (% em peso) que foi analisada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS). O material escolhido para este trabalho é utilizado como liga de solda e na fabricação de fusíveis, por ser livre de elementos tóxicos (chumbo e cádmio) e vem substituindo as soldas de PbSn em ambientes restritos. Obteve-se gotículas com diâmetro na faixa de 100 a 850 μm com microestrutura eutética irregular, e o modelo de transferência de calor aplicada foi condizente com os resultados experimentais.

Palavras-chave: microgravidade, tubo de queda livre, liga eutética, solidificação, transferência de calor.

ABSTRACT

This work aims to solidify a eutectic alloy in microgravity using a 3 m length drop tube installed at Associate Laboratory of Sensors and Materials Coordination of Spatial Technologies at the National Institute for Space Research (LAS/CTE/INPE), and study micrograph and heat transfer by conduction of the droplets obtained. To this end, it was used the BiSn eutectic alloy (Bi₅₇Sn₄₃ wt.%), this material chosen for this work, is used as a solder alloy and the manufacture of fuses, to be free of toxic elements (lead and cadmium) and is replacing welds PbSn in restricted environments. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDS). Were obtained droplets with diameters in the range 100-850 µm irregular eutectic microstructures and the heat transfer model have been applied consistent with the experimental results.

Key words: microgravity, drop tube, eutectic alloy, solidification, heat transfer.

LISTA DE FIGURAS

1 - (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética ^[11] .	04
2 - Microestruturas eutética regular fibrosa e lamelar ^[10] .	05
3 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Bi-Sn ^[14] .	06
4 - Tubo de queda livre do LAS/INPE ^[3] .	10
5 - Diagrama do sistema do tubo de queda livre, com esquema do forno e detalhe de funcionamento.	11
6 - Dispositivo para pulverizar as amostras ^[3] .	12
7 - Liga de BiSn eutético dentro da ampola de quartzo.	16
8 - (a) Detalhe do diâmetro do furo de uma ampola; (b) ampola com carga	16
9 - Curva de resfriamento da liga Bi43Sn57 (% p.) no <i>drop tube</i> .	17
10 - Amostras no coletor do <i>drop tube</i> queda em microgravidade	17
11 - Análise granulométrica das gotículas obtidas no <i>drop tube</i> .	18
12 - (a) amostra de BiSn eutético embutida em resina; (b) suporte para corte longitudinal; (c) máquina de corte ISOMET; (d) foto aproximada do corte; (e) e (f) amostra de BiSn eutético cortada longitudinalmente polida.	18
13 - (a) e (b) amostra de BiSn eutético fixada em fita de carbono no cilindro de latão; (c) molde de teflon; (d) amostra de BiSn no molde de teflon; (e) e (f) amostras embutidas em resina fria.	20
14 - (a) lixamento da amostra em lixa com granulometria de 2000 μm ; (b) lixamento da amostra em placa de vidro utilizando alumina 9 μm ; (c) polimento da amostra em feltro utilizando alumina 9 μm ; (d), (e) e (f) amostras após a etapa de polimento.	21
15 - Velocidades em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas.	22
16 - Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas.	23
17 - Imagens das gotículas sem polimento obtidas pela técnica de MEV.	24
18 - Imagens obtidas por MEV da amostra solidificadas em 1 g.	25
19 - Imagens das amostras polidas obtidas por MEV.	26

LISTA DE TABELAS

1 - Propriedades de liga Bi ₅₇ Sn ₄₃ % p. ^[15] .	07
2 - Ataque químico dos elementos constituintes da liga.	15
3 - Parâmetros da liga eutética BiSn.	22
4 - Composição química obtida por MEV/EDS.	26

SUMÁRIO

1. Introdução	01
2. Fundamentação Teórica	03
2.1. Solidificação	03
2.2. Ligas eutéticas	03
2.3. Classificação das ligas eutéticas	04
2.4. Sistema BiSn	06
3. Tubo de Queda Livre	08
3.1. Tubo de Queda livre do LAS/INPE	10
3.2. Transferência de calor nas gotículas durante a queda	12
4. Procedimento Experimental	15
4.1. Preparação da liga eutética	15
4.2. Obtenção das amostras no do Tubo de queda livre do LAS/INPE	16
4.3. Preparação das amostras para análise microestruturais	18
4.3.1. Amostras Volumétricas	18
4.3.2. Gotículas	19
5. Resultados e Discussões	22
5.1. Transferências de Calor por condução	22
5.2. Análise microestruturais	24
6. Conclusão	27

1. Introdução

A microgravidade é uma ferramenta poderosa para o melhor entendimento de questões fundamentais da ciência, visando encontrar soluções para problemas terrestres. Desta maneira ela permite otimizar e melhorar processos físicos, químicos e biológicos que são importantes na ciência, engenharia e medicina. A utilização da microgravidade começou já nos primeiros anos dos programas espaciais, com experimentos a bordo da Apollo, Skylab e Apollo-Soyuz durante os anos 1960 e 1970^[1-3].

Por ser considerada uma área de pesquisa estratégica o Programa Nacional De Atividades Espaciais (PNAE)^[4] traz diretrizes e as ações prioritárias que buscam desenvolver tecnologia crítica e pesquisa em microgravidade, formando e capacitando especialistas em atividades espaciais.

Em Ciência dos Materiais a microgravidade auxilia a melhorar o entendimento da formação, da estrutura e das propriedades dos mais diversos tipos de materiais. A ausência de gravidade é fundamental para entender a função da convecção, sedimentação e pressão hidrostática na solidificação e no crescimento de cristais, na formação de materiais semicondutores eletrônicos e opto-eletrônicos e nas propriedades das ligas, metais, compósitos, cerâmicas, vidros e polímeros^[1-3,5].

Em Engenharia Química a microgravidade representa um novo ambiente de laboratório onde a produção de proteínas, enzimas, hormônios, vacinas podem ser estudadas para maior compreensão de fenômenos básicos; os quais são economicamente essenciais para setores de química fina, tais como a indústria farmacêutica (saúde humana e animal), alimentícia, cosmética, setores agro-industriais e de meio ambiente^[1,2,5].

Este trabalho de Iniciação Científica tem como objetivos obter amostras da liga eutética de BiSn solidificadas em microgravidade utilizando o tubo de queda livre de 3 m do Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenadoria de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), desenvolver uma técnica de preparação para análise microestrutural para a liga de BiSn, estudar a microestrutura e a transferência de calor por condução das gotículas obtidas no experimento.

O trabalho é apresentado com a seguinte estrutura: o capítulo 2 consiste num levantamento bibliográfico e apanhado teórico acerca das ligas eutéticas; o capítulo 3 é apresentado o tubo de queda livre e contém a formulação da teoria de transferência de calor por condução; no capítulo 4 é apresentado o procedimento experimental desta técnica; no capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais e teóricos da técnica abordada; e finalmente, no capítulo 6, as conclusões.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Solidificação

A solidificação pode ser definida, em termos macroscópicos, pelo processo de transformação da fase líquida em fase sólida. Assim pode-se tratá-la em termos das propriedades dos materiais: temperatura, calor latente, composição e energia livre de superfície. Do ponto de vista microscópico, a solidificação pode ser entendida como um processo de duas etapas sucessivas: a de nucleação e a de crescimento, que resultam na transformação da fase do material, de líquida para sólida^[3,6-8].

2.2. Ligas eutéticas

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



A reação eutética ocorre nos sistemas anisomorfos, ou seja, naqueles em que seus componentes levam à formação de mais de uma fase sólida. Nesses sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pela geração de fases intermediárias estáveis. É importante notar que a reação eutética não é exclusiva de sistemas binários, ocorrendo em sistemas ternários ou mesmo quaternários, onde o líquido está em equilíbrio com duas, três ou mais fases sólidas distintas^[6-10]. Entretanto, como existe grande número de ligas compostas por duas fases, este é o caso considerado neste trabalho.

Os principais aspectos que caracterizam um diagrama eutético binário simples são: a completa solubilidade no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido, e dois pares de linhas *liquidus* e *solidus*. As duas linhas *liquidus* encontram-se no ponto eutético, enquanto que uma linha horizontal à temperatura eutética faz a conexão entre as duas soluções sólidas terminais, conforme é mostrado na Figura 1(a). Nesses diagramas, são encontradas três regiões monofásicas distintas α , β e líquida. A fase α consiste em uma solução sólida rica em A; ela possui B como o componente soluto. A

fase β consiste em uma solução sólida rica em B; ela possui A como o componente soluto. Existem também três regiões bifásicas que podem ser encontradas no sistema: $\alpha + L$, $\beta + L$ e $\alpha + \beta$, que coexistem em seus respectivos campos de fases.

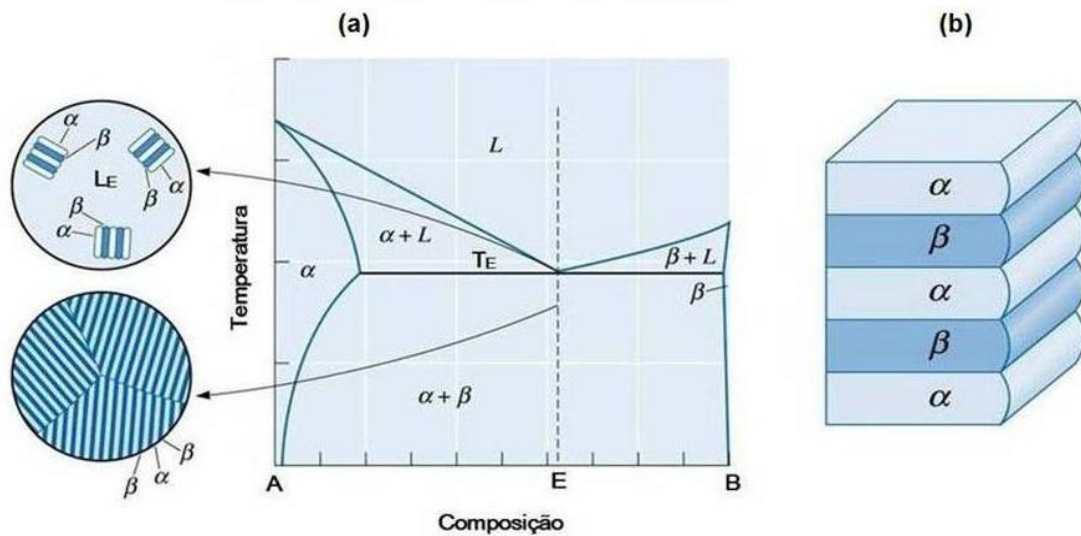


Figura 1 - (a) Diagrama binário de fases típico de uma liga eutética simples e (b) Representação da morfologia de interface eutética^[11].

2.3. Classificação das ligas eutéticas

A solidificação de uma liga eutética envolve a nucleação e o crescimento de duas fases, α e β , que se interferem mutuamente. Decorrente da nucleação e do crescimento dessas fases podemos observar a morfologia nessas ligas. Portanto, os fatores que influenciam a nucleação e o crescimento (gradiente térmico na fase líquida; velocidade de crescimento das fases sólidas; presença de impurezas e coeficiente de redistribuição do soluto na liga) determinam as microestruturas resultantes^[3].

As ligas eutéticas podem exibir uma variedade de arranjos geométricos distintos em sua microestrutura, por constituírem mais de uma fase, sendo esses arranjos também influenciados pelas condições em que o material é crescido, dificultando assim o estabelecimento de critérios de classificação abrangentes. Um critério proposto por Hunt e Jackson^[12], que continua sendo bastante empregado atualmente, baseia-se em resultados experimentais obtidos por tais pesquisadores e em um modelo termodinâmico anterior^[13], desenvolvido para o estudo da morfologia de uma interface sólido/líquido durante a transição^[3].

Assim Hunt e Jackson^[12] dividem os sistemas eutéticos em três grupos. O primeiro grupo consiste de eutéticos nos quais ambas as fases apresentam baixa entropia de fusão, crescendo com interfaces difusas, que vão originar estruturas regulares.

Quando a fração volumétrica das fases é semelhante, é favorecida a formação da microestrutura lamelar, caracterizada por apresentar as fases em forma de placas (lamelas) crescendo lado a lado. Um exemplo dessa morfologia ocorre no sistema Pb-Sn. De outro modo, se as frações volumétricas das fases são distintas, há uma tendência de formação da microestrutura fibrosa, onde a fase de menor fração volumétrica cresce sob a forma de fibras envolvidas pela fase matriz, de maior fração volumétrica. A Figura 2 mostra esquematicamente as duas morfologias regulares^[3].

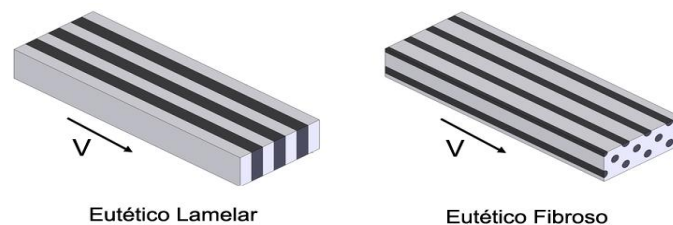


Figura 2 - Microestruturas eutética regular fibrosa e lamelar^[10].

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

Seguindo essa lógica, CAMPOS FILHO e DAVIES^[8] e GARCIA^[9] estabelecem uma relação entre o tipo de microestrutura do eutético e a morfologia da interface sólido/líquido de cada fase que compõe o eutético, classificando os sistemas eutéticos em:

- Estruturas regulares: a morfologia é do tipo Difusa/Difusa e apresentará basicamente em dois tipos de microestruturas: lamelares ou fibrosas. A estrutura lamelar é constituída por 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: a morfologia é do tipo Difusa/Facetada e apresenta duas regiões de aspecto distinto: uma delas com um padrão regular repetitivo e outra com orientação ao acaso (exemplos: Al-Si, Sn-Bi, Pb-Bi, Al-Ge); e
- Estruturas irregulares: a morfologia é do tipo Difusa/Facetada ou Facetada/Facetada e apresenta essencialmente orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético (exemplos: Al-Si, Fe-C, compostos orgânicos).

2.4. Sistema Bi-Sn

O sistema Bi-Sn (bismuto-estanho) (Figura 3), é um sistema eutético binário típico que tem sua estrutura de solidificação e propriedades investigadas por diversos métodos ao longo dos últimos anos devido sua importância industrial (substituto da liga de solda de PbSn). Em condições de equilíbrio, na composição eutética (Bi₅₇Sn₄₃ % p.), a liga solidifica-se formando uma estrutura do tipo regular complexa.

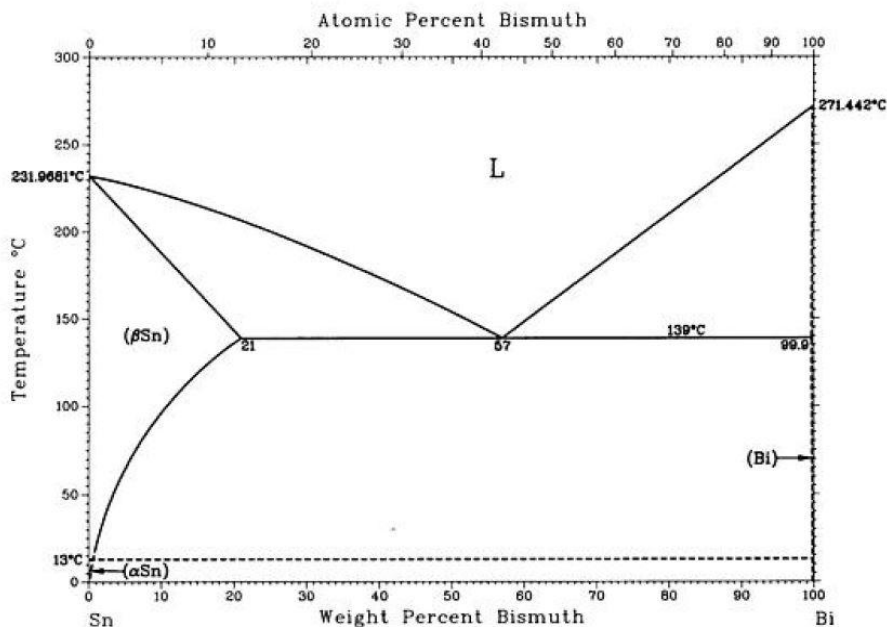


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema Bi-Sn^[14].

As ligas de solda contendo bismuto e estanho, são utilizadas em componentes sensíveis ao calor que requerem um baixo ponto de fusão, pois assim, evita-se a degradação

térmica dos componentes que são sensíveis ao calor. Podendo, ainda ser aplicado em diversas indústrias (militares, espacial, alimentícia, agrícola e farmacêutica) como na fabricação de rolamentos, reator, carcaças e como proteção radioativa^[15].

Nas ligas de solda de Bi-Sn, o estanho representa o elemento que dá fluidez à liga (facilidade de preencher o vazio das juntas a serem soldadas) e molhabilidade (capacidade de entrar em contato com os metais-base e formar com eles ligas metálicas). O bismuto serve como fundente.

Na Tabela 1, apresentam-se algumas propriedades de ligas do sistema Bi-Sn.

Tabela 1 - Propriedades de liga Bi₅₇Sn₄₃ % p.^[15].

Propriedade	Unidade	Valor
Ponto de fusão S/L	°C	139
Condutividade térmica	W/m K	19
Calor específico	J/kg K	167
Massa específica	g/cm ³	8,56
Calor latente de fusão	J/kg	44800
Condutividade elétrica	μΩ m	0,383
Resistência à tração	kgf/cm ²	565
Dureza Brinell	HB	23

3. Tubo de queda livre

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

Proporcionam pesquisas voltadas para o tipo de nucleação^[16-18], super-resfriamento máximo em metais puros e ligas^[19-22] e microestrutura característica em função do super-resfriamento^[18,23,24].

DREHMAN e TURNBULL^[16] analisaram as gotículas obtidas nas quedas e demonstraram a importância da nucleação heterogênea em função do diâmetro do furo da ampola utilizada para transformar a amostra fundida em gotas para a queda. Concluíram que o número de núcleos é dependente do comprimento do tubo de queda livre.

RASMUSSEN et al.^[17] estudaram a nucleação e o crescimento de metais puros e ligas com elevado ponto de fusão durante a solidificação utilizando a técnica de emulsão de gotículas.

TURNBULL e CECH^[19] determinaram empiricamente o super-resfriamento máximo de diversos materiais puros. Adota-se a hipótese de que sem nucleação heterogênea o super-resfriamento máximo seja determinado pelo início da nucleação homogênea, uma vez que o valor máximo do super-resfriamento que pode ser obtido é difícil de ser avaliado^[25].

PEREPEZKO^[20] afirmou que as propriedades intrínsecas dos materiais limitam o super-resfriamento e que a nucleação é sempre heterogênea. Este resultado poderia também ser explicado pela suposição de um espectro de nucleação. Dessa forma, conclui-se que a cristalização sempre ocorre onde a temperatura da viscosidade seja abaixo da temperatura de transição vítrea^[25].

HOFMEISTER et al.^[22] utilizaram o tubo de queda livre do Marshall Space Flight Center / NASA, de 105 m de comprimento e diâmetro de aproximadamente 0,4 m com período de queda livre de 4,6 s, para realizar experimentos com metais puros (titânio, zircônio, nióbio, molibdênio, ródio, háfnio, irídio, rutênio, tântalo e platina), com o objetivo de estudar o limite de super-resfriamento em altas temperaturas, em ambiente de microgravidade e com solidificação sem recipiente.

WANG et al.^[18] realizaram estudos sobre o processo de solidificação sem recipiente em ambiente de microgravidade em ligas Ag-Cu, com o objetivo de investigar a nucleação e a microestrutura característica, utilizando um drop tube de 3 m de comprimento. As análises revelaram que o *drop tube* processava gotículas esféricas com diâmetro variando de 100-1000 μm . Observou-se que nas gotículas maiores a solidificação teve início na superfície da amostra e se direcionava conseqüentemente ao centro da mesma, o que sugeriu o transporte térmico como uma forte influência nas gotículas grandes.

HAN et al.^[23] utilizaram um tubo de queda livre de 3 m de comprimento para investigar as características do rápido crescimento da liga eutética de Co-Mo. Observaram que, com a diminuição do tamanho das amostras, ocorria uma transição do mecanismo de crescimento de eutético lamelar para eutético anômalo, com um diâmetro crítico de aproximadamente 1300 μm . Os grãos da fase eutética anômala apresentam forma esférica e que a fase eutética lamelar é irradiada para a periferia da amostra. Baseados em modelos teóricos e nas observações experimentais concluem que o mecanismo de transição eutética é resultado da combinação da nucleação independente e do crescimento ramificado cooperativo das duas fases eutéticas e que o modelo estrutural tridimensional de grãos eutéticos anômalos é composto por duas fases dendríticas.

GE et al.^[24] utilizaram um tubo de queda livre de 3 m de comprimento para processar gotas com diâmetro variando de 0,1-1,0 mm da liga de $\text{Al}_{50}\text{Si}_{50}$ (% at.), com o objetivo de estudar a morfologia das fases quando submetida a um super-resfriamento e solidificada sem recipiente em ambiente de microgravidade.

Observam que com a diminuição do diâmetro das gotículas, há um refino do silício primário com uma tendência de dar forma à morfologia granular em amostras menores. O cálculo das taxas de nucleação para diferentes tamanhos da amostra, assim como as

análises, mostram que o refino do grão do silício primário tem sua origem ligada à nucleação abundante que ocorre durante a solidificação rápida e a limitação do soluto durante o crescimento do cristal.

3.2. Tubo de queda livre do LAS/INPE

O tubo de queda livre do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Figura 4, foi construído com o objetivo de ser uma facilidade permanente de ambiente de microgravidade para os pesquisadores do grupo utilizarem, inicialmente, em estudos de solidificação de ligas^[3,26].



Figura 4 - Tubo de queda livre do LAS/INPE^[3].

O tubo de queda livre possui comprimento de 3,0 m e diâmetro de 80 mm, e proporciona um tempo de $\approx 0,8$ s de queda livre. O *drop tube* é composto por um sistema de aquecimento (forno), um sistema de injeção de gás, um tubo vertical, um coletor de amostras e um sistema de vácuo, conforme mostra a Figura 5.

O forno tubular de aço inoxidável com 100 mm de comprimento e diâmetro externo de 50 mm com uma cavidade interna constituída por um tubo de cerâmica com 15 mm de

diâmetro interno, onde ocorre o processamento do material, é acoplado ao interior de uma câmara de vácuo na parte superior do tubo de queda livre (Figura 5).

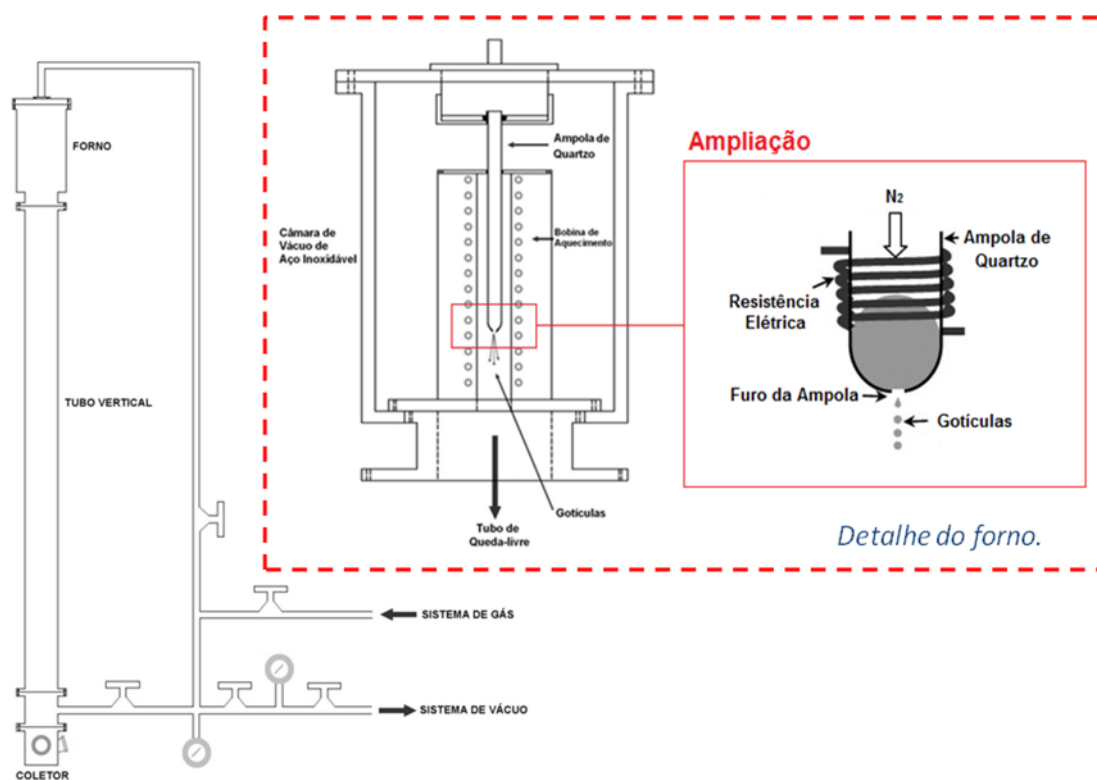


Figura 5 - Diagrama do sistema do tubo de queda livre, com esquema do forno e detalhe de funcionamento.

O sistema de aquecimento é proporcionado por uma resistência de níquel-cromo de 28 Ω , encapsulada em tubos de quartzo, envolvendo o tubo cerâmico da cavidade interna, proporcionando temperaturas de até 1000 °C. O sistema do forno é ligado em um módulo de potência (NOVUS - modelo SSR-4840) que é controlado por um controlador de temperatura (NOVUS - modelo N2000).

O sistema de gás (Figura 6) é alimentado por um gás inerte (nitrogênio) ao material de estudo e é composto por um dispositivo para pulverizar as amostras (localizado na tampa da câmara de vácuo), na forma de gotículas, onde é presa uma ampola de quartzo contendo a carga, e de uma válvula de controle para a atmosfera interna do tubo. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica de alto vácuo EDWARDS modelo EDMS série 503367, que proporciona pressão da ordem de 5,0 Pa ($4 \cdot 10^{-2}$ Torr).

A ampola de quartzo que contém a carga tem 180 mm de comprimento com diâmetro de 9x7 mm e possui um orifício de aproximadamente 200 µm de diâmetro para, sob a pressão do gás, pulverizar o material fundido em esferas de aproximadamente 500 µm para a queda no tubo.



Figura 6 - Dispositivo para pulverizar as amostras^[3].

3.3. Transferência de calor nas gotículas durante a queda

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

Nesse trabalho adotou-se o modelo de transferência de calor por condução desenvolvido por Toledo^[3], uma vez que a dissipação de calor apenas por radiação se mostrou ineficaz experimentalmente, utilizando o *drop tube* do LAS/INPE, para a liga Bi₄₃Sn₅₇ % p, já que as amostras não solidificaram em baixa pressão durante a queda.

O modelo de transferência de calor por condução para gotículas em queda livre desenvolvido por Toledo^[3] onde admite-se que: queda livre ocorre em gravidade terrestre (1 g); as amostras são pequenas esferas; e o gradiente de temperatura no interior das amostras é desprezível. Partindo da 2ª Lei de Newton, o balanço das forças atuando na gota fornece:

$$F = P - F_D, \quad (2)$$

sendo que F é a força resultante; P é o peso; F_D é a força de arrasto. Estes termos também podem ser expressos como:

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

$$P = m_g g = \frac{\pi \rho_g D^3}{6} g, \quad (4)$$

$$F_D = \frac{1}{2} \rho_{ar} v^2 C_D A = \frac{\pi}{8} \rho_{ar} v^2 D^2 C_D, \quad (5)$$

onde m_g é a massa da esfera; a é a aceleração da esfera; v é a velocidade da esfera; t é o tempo de queda; ρ_g é a massa específica da esfera; D é o diâmetro da esfera; g é a aceleração da gravidade; ρ_{ar} é a massa específica do ar; C_D é o coeficiente de arrasto; e A a área da esfera.

Substituindo as Equações 3, 4 e 5 na Equação 2, e reescrevendo a equação em termos da velocidade que pode ser expressa em função do número de Reynolds (Re), obtemos:

$$\Delta v = \left(g - \frac{3}{4} \frac{\rho_{ar}}{\rho_g} \frac{v^2 C_D}{D} \right) \Delta t, \quad (6)$$

$$Re = \frac{vD}{\nu_{ar}}, \quad (7)$$

$$\Delta v = \left(g - \frac{3}{4} \frac{\rho_{ar}}{\rho_g} \frac{\nu_{ar}^2 C_D Re^2}{D^3} \right) \Delta t, \quad (8)$$

onde ν_{ar} é a viscosidade cinemática do ar.

Morrison [13] determinou uma função C_D para o intervalo $0,01 < Re < 107$, e através de um ajuste de curva Toledo^[3] obteve a Equação 6 que é válida para o intervalo $0,01 < Re < 1000$, a qual foi multiplicada por Re^2 para eliminar o problema da divisão por zero na resolução:

$$C_D Re^2 = 24 Re + \frac{0.52 Re^3}{1 + \left(\frac{Re}{5.0} \right)^{1.52}}. \quad (9)$$

Conhecendo-se a v_0 da gotícula e substituindo a Equação 9 na Equação 8, pode-se resolver numericamente a equação para a obter a velocidade em função do tempo.

A convecção térmica é descrita pela lei do resfriamento de Newton^[28-30], a qual estabelece que a taxa de perda de calor de um corpo é proporcional à diferença nas temperaturas entre o corpo e seus arredores. Assumindo que $A(T - T_0)$ é constante, a taxa de transferência de calor convectiva é dada na forma da equação diferencial:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = hA(T - T_0) = \pi k_{ar} Nu D (T - T_0), \quad (10)$$

onde \dot{Q} é a taxa de transferência de calor, h é o coeficiente de transferência térmica, A é a área de superfície pela qual o calor está sendo transferido, T é a temperatura da superfície da esfera, T_0 é a temperatura do ambiente, k_{ar} é a condutividade térmica do ar e Nu é o número de Nusselt^[28-30], que é dado por:

$$Nu = 2 + Pr^{0.4} \left(0.4 Re^{\frac{1}{2}} + 0.06 Re^{\frac{2}{3}} \right), \quad (11)$$

$$Pr = \frac{c_{par} \mu_{ar}}{k}, \quad (12)$$

onde Pr é o número de Prandtl, onde c_{par} é o calor específico do ar, μ_{ar} é a viscosidade dinâmica do ar.

Substituindo o número de Nusselt na Equação 10, temos:

$$dQ = \pi k_{ar} D (T - T_0) \left\{ 2 + \left(\frac{c_{par} \mu_{ar}}{k} \right)^{0.4} \left[0.4 \left(\frac{D}{v_{ar}} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} + 0.4 \left(\frac{D}{v_{ar}} \right)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} \right] \right\} dt, \quad (13)$$

onde v é a velocidade em função do tempo.

Como ocorre a mudança de fase, líquido para sólido, a quantidade de calor (calor latente de solidificação) é dada por:

$$Q = \dot{m} \Delta H = m f_s \Delta H = \frac{\pi}{6} \rho_g D^3 f_s \Delta H, \quad (14)$$

onde \dot{m} é a massa solidificada em função do tempo, f_s é a fração solidificada da esfera; ΔH é a entalpia; m é a massa da esfera. A Equação 14 pode ser reescrita como:

$$f_s = \frac{6Q}{\pi \rho_g D^3 \Delta H}. \quad (15)$$

4. Procedimento experimental

4.2. Preparação da Liga Eutética

A liga Bi₅₇Sn₄₃ % p., eutética foi preparada a partir de bismuto (99,998 % at. - Alfa Aesar) e estanho (99,9999 % at. - Alfa Aesar). Todos os elementos passaram por ataques químicos, para eliminar impurezas superficiais, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Ataque químico dos elementos constituintes da liga.

Elemento	Ataque Químico	Tempo de ataque	Enxágue
Bismuto	H ₂ SO ₄ + DIH ₂ O (1:1)	5 s	Metanol
Estanho	HF + HNO ₃ + DIH ₂ O (1:1:1)	1 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 e seco com gás nitrogênio. Para o estanho foi utilizada uma solução de água deionizada, ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção de 1:1:1. Por ser uma solução forte o material ficou mergulhado por cerca de 0,8 s e depois enxaguado com metanol e seco com gás nitrogênio.

Com o ataque químico realizado, preparou-se inicialmente uma carga da liga de aproximadamente 20 gramas. Para tal, utilizando-se da composição em peso da liga, Bi₅₇Sn₄₃, calcularam-se as quantidades necessárias dos elementos, pela fórmula $m_{\text{Bi}} = 0,754386 \cdot m_{\text{Sn}}$ para preparação da carga. A carga foi colocada em uma ampola de quartzo de diâmetro de 10x8 mm e comprimento de 300 mm em que foi realizada previamente uma limpeza química com o intuito de remover todos os óxidos, gorduras e quaisquer outros elementos que contaminassem a liga.

A ampola de quartzo utilizada foi fechada sob uma pressão de 667×10^{-6} Pa (5×10^{-6} Torr). Após realização de uma mistura mecânica dos elementos a ampola foi colocada em um forno vertical com temperatura de 400 °C por um período de 24 horas. Imediatamente após a retirada do forno, a carga foi resfriada em água, a fim de manter uma composição homogênea ao longo da amostra. Posteriormente, a carga (Figura 7) foi retirada da ampola e armazenada em um ambiente limpo (câmara com atmosfera controlada, com atmosfera de nitrogênio).

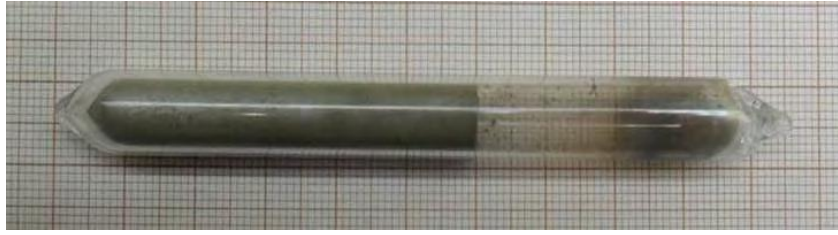


Figura 7 - Liga de BiSn eutético dentro da ampola de quartzo.

4.3. Obtenção das Amostras no Tubo de Queda Livre do LAS/INPE

Neste trabalho, foi utilizado o *drop tube* do LAS/INPE^[3,26], para processar as amostras da liga eutética Bi₅₇Sn₄₃ % em peso. O tubo possui comprimento de 3,0 m e diâmetro de 80 mm, e proporciona um tempo de aproximadamente 0,8 s de queda livre. No interior do forno, foi utilizada uma ampola de quartzo de 9x7 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento com diâmetro do furo de aproximadamente 200 µm (Figura 8).

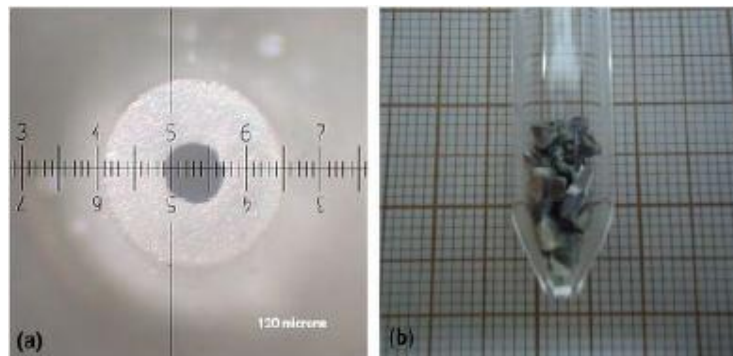


Figura 8 - (a) Detalhe do diâmetro do furo de uma ampola; (b) ampola com carga.

Para obtenção das amostras, uma carga de aproximadamente 1,0 g da liga foi colocada na ampola de quartzo a qual foi fixada no forno do *drop tube*. Após o tubo ser fechado, ele foi evacuado à pressão de 5,3 Pa ($\approx 4 \cdot 10^{-2}$ Torr) e depois preenchido com 53,33 kPa (400 mmHg) de nitrogênio para auxiliar na dissipação térmica das gotículas do material ejetado. O forno foi ligado e, após a estabilização da temperatura (≈ 255 °C), foi desligado, provocando uma queda da temperatura da amostra. Quando essa atingia temperaturas entre 144 - 145°C (temperaturas próximas à temperatura de fusão da liga) era liberado gás nitrogênio ($P \approx 68,95$ kPa ≈ 10 psi) na extremidade superior da ampola de quartzo para provocar uma diferença de pressão que ocasionava a queda da carga, na forma de gotículas aproximadamente esféricas, no coletor do tubo.

Uma vez estabelecidas às 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 9. Com o auxílio dessa curva estabeleceu-se um intervalo de temperaturas para se realizar as quedas (144 – 145 °C). Nota-se na curva de resfriamento que a liga teve uma TR de 133,9 °C, apresentando assim um ΔTR de 5,1 °C.

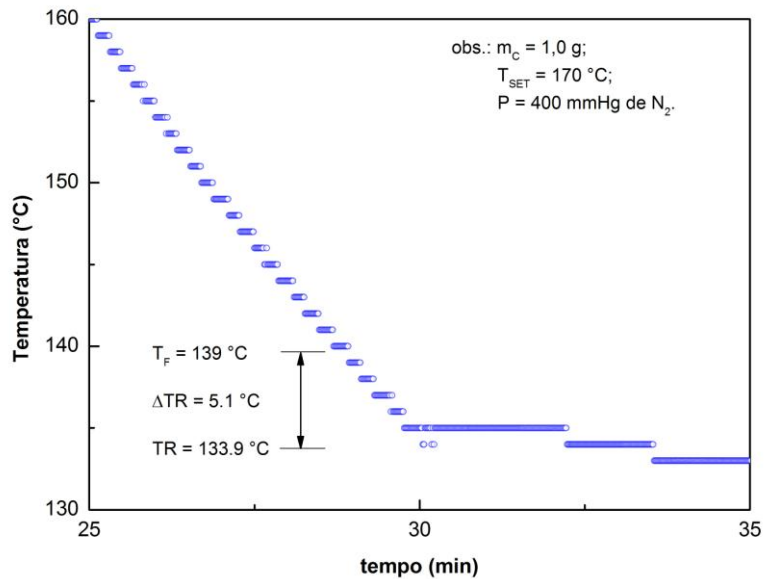


Figura 9 - Curva de resfriamento da liga $\text{Bi}_{43}\text{Sn}_{57}$ (% p.) no *drop tube*.

Realizou-se ainda, uma análise granulométrica (granulometria) nas amostras obtidas (Figura 10), para determinar faixas pré-estabelecidas do diâmetro das gotículas. Por meio de percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise, pode-se traçar o histograma mostrado na Figura 11.



Figura 10 - Amostras no coletor do *drop tube* queda em microgravidade.

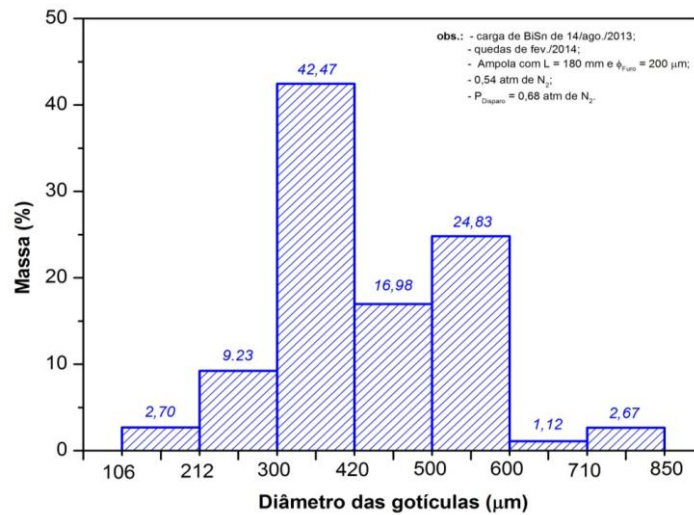


Figura 11 - Análise granulométrica das gotículas obtidas no drop tube.

4.4. Preparação das amostras para análises microestruturais

4.3.1 Amostras volumétricas

Utilizando a máquina de corte Buehler ISOMET Low-Speed Saw modelo 11-1180-16, as amostras de BiSn eutético solidificadas em alta gravidade na centrífuga do LAS/INPE foram embutidas em resina e posteriormente cortadas na longitudinal para análises (ver Figura 12).

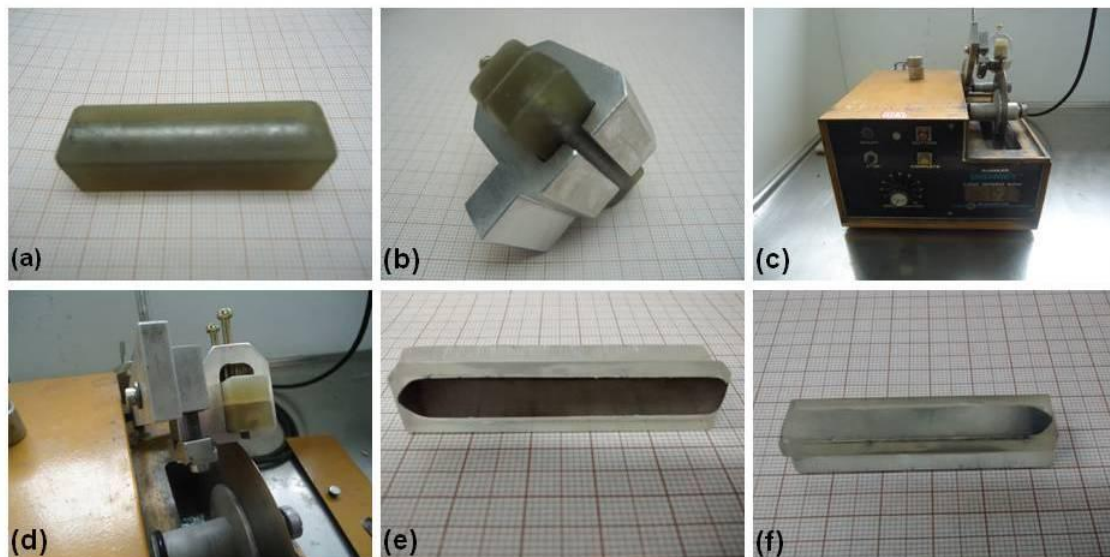


Figura 12 - (a) amostra de BiSn eutético embutida em resina; (b) suporte para corte longitudinal; (c) máquina de corte ISOMET; (d) foto aproximada do corte; (e) e (f) amostra de BiSn eutético cortada longitudinalmente polida.

A liga eutética Bi-Sn, por possuir baixo ponto de fusão (139 °C), não tolera a aplicação de calor durante o seu embutimento. Optou-se por utilizar uma resina polimerizável a frio (resina epóxi) para embutir as amostras.

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

A próxima etapa da preparação consistiu no lixamento manual das amostras, efetuado pelo uso de uma placa de vidro sobre a bancada, utilizando alumina 9µm. Após essa etapa a amostra foi cuidadosamente lavada em água corrente.

Em seguida, realizou-se o polimento manual. Que consistiu no polimento sucessivo em feltro, utilizando alumina, com granulação de 9 µm, 2 µm. Ao término de cada polimento a amostra foi lavada em água corrente.

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

4.3.2 Gotículas

Como as gotículas obtidas no *drop tube* possuem dimensões reduzidas e a liga utilizada não tolera aplicação de calor durante o seu embutimento, as mesmas foram fixadas com fita carbono em um cilindro metálico (latão) e, posteriormente, embutidas utilizando uma resina polimerizável a frio (resina epóxi), seguindo o procedimento adotado nas amostras volumétricas (Figura 13).

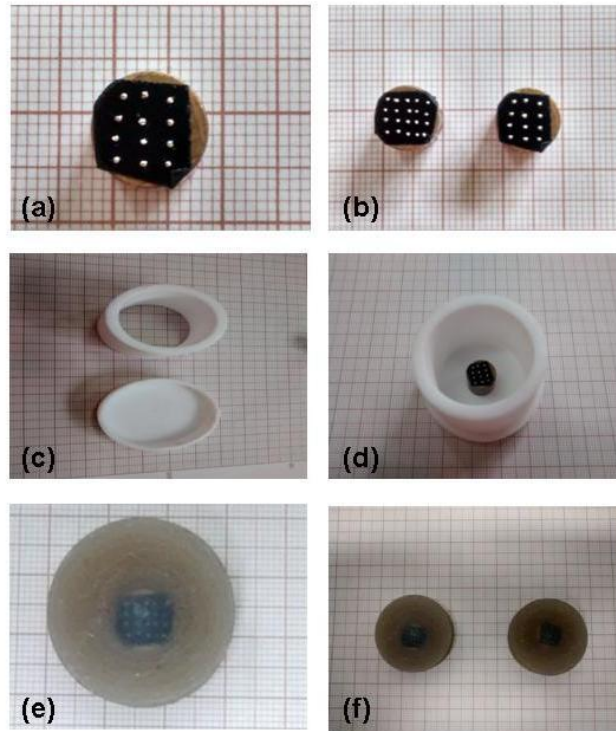


Figura 13 - (a) e (b) amostra de BiSn eutético fixada em fita de carbono no cilindro de latão; (c) molde de teflon; (d) amostra de BiSn no molde de teflon; (e) e (f) amostras embutidas em resina fria.

A próxima etapa da preparação consistiu no lixamento manual das amostras, utilizando lixas de granulometria de 1000 e 2000 μm , e em seguida alumina de 9 μm em placa de vidro sobre a bancada (Figura 14a e 14b). Após essa etapa a amostra foi cuidadosamente lavada em água corrente.

Em seguida, realizou-se o polimento manual. Que consistiu no polimento em feltro, utilizando alumina, com granulção de 9 μm (Figura 14c). Ao término de cada polimento a amostra foi lavada em água corrente.

A técnica adotada para o lixamento e polimento das amostras se mostrou ineficaz para as gotículas inferiores a 400 μm , logo, optou-se em verificar por MEV a possibilidade analisar as amostras sem a realização de um preparo prévio, 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.

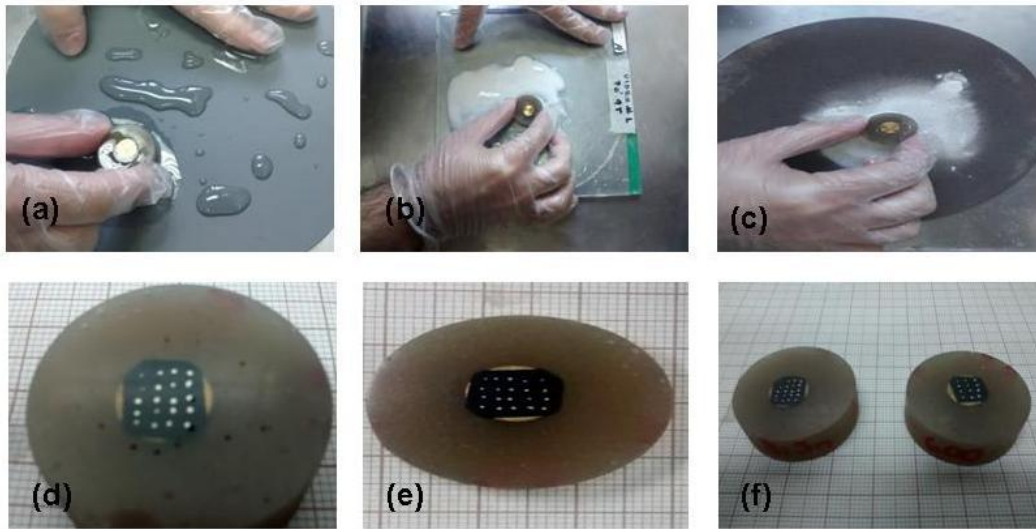


Figura 14 - (a) lixamento da amostra com lixa; (b) lixamento da amostra em placa de vidro; (c) polimento da amostra em feltro; (d), (e) e (f) amostras após a etapa de polimento.

5. Resultados e discussões

5.2. Transferência de calor por condução

Admitindo que todas as gotículas coletadas do *drop tube* após a queda tiveram a mesma velocidade inicial, que a viscosidade cinemática do ar é constante (utilizando o valor para a média entre a temperatura da superfície da amostra e a temperatura ambiente) e a queda ocorre no ar, obtém-se o perfil de velocidade das gotículas durante a queda em função do tempo. Dessa forma, substituímos Equação 9 na Equação 8 e resolvemos numericamente pelo método de Runge-Kutta de segunda ordem com os parâmetros da Tabela 3, e obtém-se o gráfico mostrado na Figura 15.

Tabela 3 - Parâmetros da liga eutética BiSn.

Parâmetro	Unidade	Valor	Parâmetro	Unidade	Valor
D	μm	100 - 900	ΔH	J/kg	44800
v_0	m/s	0,35	ρ_{ar}	kg/m ³	0.946 (375 K)
T_0	K	456	ν_{ar}	m ² /s	$2,31 \times 10^{-5}$ (375 K)
T	K	293	μ_{ar}	Kg/m.s	$2,18 \times 10^{-5}$ (375 K)
g	m/s ²	9.8	$c_{p_{ar}}$	J/K.kg	$10,1 \times 10^3$ (375 K)
ρ_g	kg/m ³	8560	k_{ar}	W/m.K	$2,31 \times 10^{-5}$ (375 K)

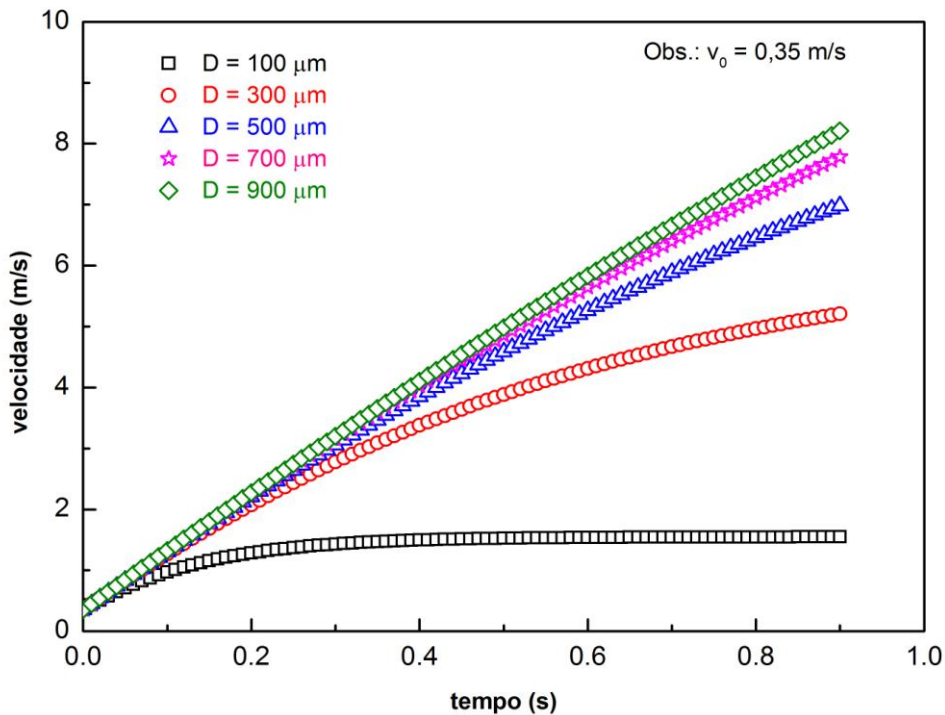


Figura 15 - Velocidades em função do tempo para diferentes diâmetros de gotículas.

A partir do gráfico da Figura 15, realiza-se um ajuste de curva para as funções de velocidade, onde as curvas são ajustadas para polinômios de segundo grau, $v = at^2 + bt + c$, onde a , b e c são constantes.

Substituindo a curva ajustada da função de velocidade na Equação 13 e resolvendo numericamente pelo método de Runge-Kutta com os parâmetros da Tabela 3. Substituindo os valores obtidos na Equação 15 é obtêm-se fração solidificada da gotícula em função do tempo de queda (Figura 16).

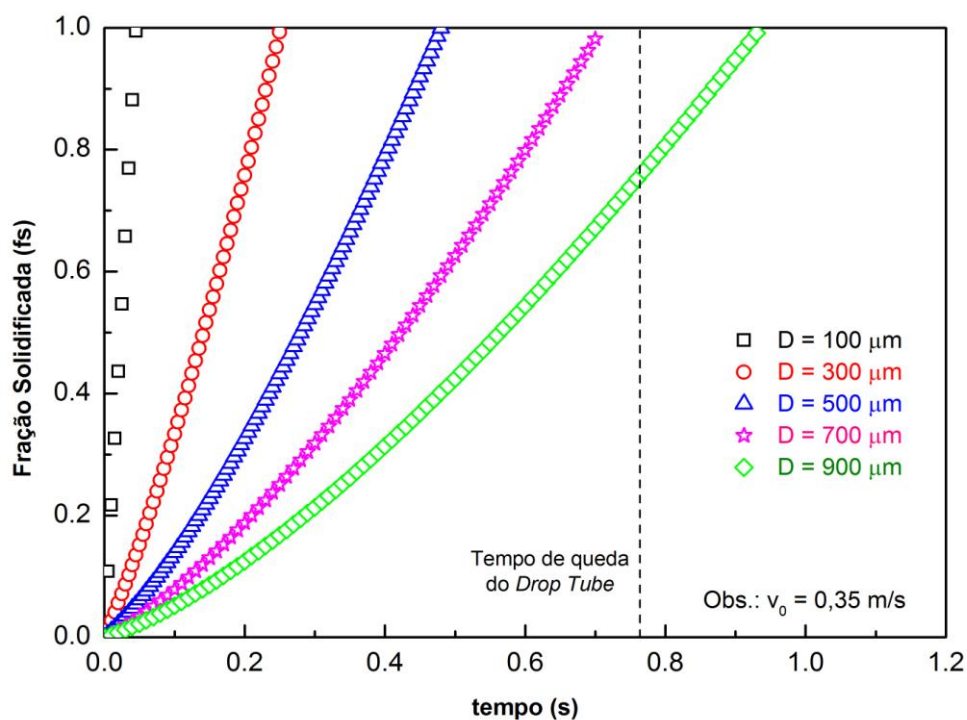


Figura 16 - Fração solidificada em função do tempo de queda para diferentes diâmetros de gotículas.

Pela Figura 16, conclui-se que com $v_0 = 0,35$ m/s, é possível obter gotículas da liga eutética $\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43}$ % p. com diâmetros inferiores a $900 \mu\text{m}$ solidificadas durante a queda livre de um *drop tube* de 3 m.

5.3. Análises microestruturais

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

Na Figura 17 observa-se a micrografia da amostra solidificada em 1g (sem polimento), nota-se a presença de duas estruturas, regular lamelar e irregular, logo podemos classificá-las como uma microestrutura eutética regular complexa. O espaçamento lamelar médio ($\bar{\lambda}$) é 2,8 μm e o diâmetro (D) é 1540 μm .

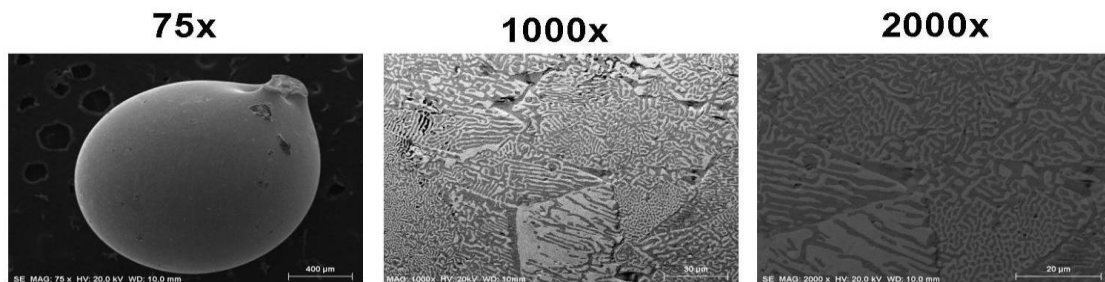


Figura 17 - Imagens obtidas por MEV da amostra solidificadas em 1 g.

A Figura 18 apresenta as imagens obtidas por elétrons retro-espalhados das amostras coletadas no *drop tube*, sem polimento. Observam-se nelas a presença de duas fases eutéticas, como esperado: uma fase α rica em bismuto (tonalidade de cinza clara) e outra fase β rica em estanho (cinza escura), formando uma microestrutura eutética irregular.

Observa-se ainda, que as gotas com diâmetros superiores a 600 apresentam deformações consequentes do impacto sofrido devido à queda. Salienta-se que Não foi realizado nenhum procedimento de lixamento ou polimento previamente nas amostras para a realização das imagens.

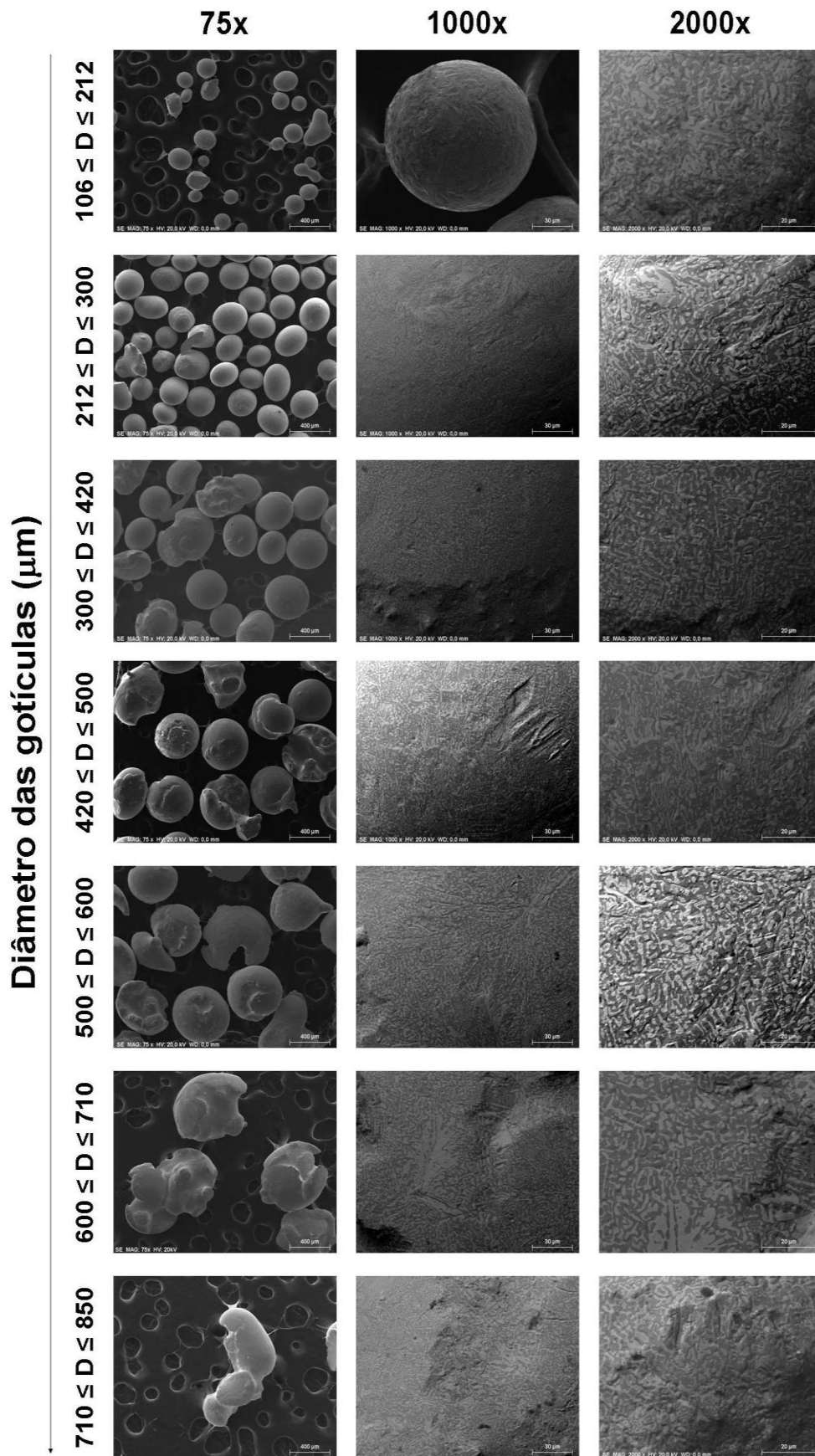


Figura 18 - Imagens das gotículas sem polimento obtidas pela técnica de MEV.

A Figura 19 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras polidas coletadas no *drop tube*. Podemos observar as mesmas microestruturas citadas anteriormente e a presença de alumina representada pelos pontos pretos que podem ser reduzidas com uma melhora no polimento.

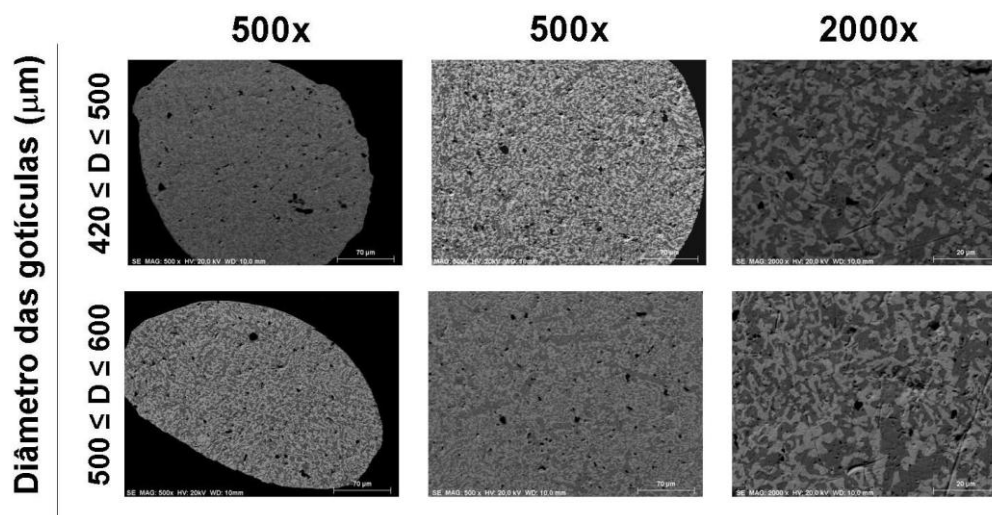


Figura 19 - Imagens das amostras polidas obtidas por MEV.

A composição química média das gotículas analisadas foi determinada pelas análises MEV/EDS, e seus valores estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 Composição química média obtida por MEV/EDS.

Gravidade	Diâmetro das gotículas	Composição atômica (%)	
		Bi	Sn
μg	$106 \leq D < 212$	$56,43 \pm 1,41$	$43,57 \pm 1,09$
μg	$212 \leq D < 300$	$50,21 \pm 1,25$	$49,79 \pm 1,24$
μg	$300 \leq D < 420$	$52,37 \pm 1,31$	$47,63 \pm 1,19$
μg	$420 \leq D < 500$	$53,88 \pm 1,35$	$46,12 \pm 1,15$
μg	$500 \leq D < 600$	$55,27 \pm 1,38$	$44,73 \pm 1,12$
μg	$600 \leq D < 710$	$56,35 \pm 1,41$	$43,65 \pm 1,09$
μg	$710 \leq D < 850$	$56,82 \pm 1,42$	$43,18 \pm 1,08$
1g	1540	$54,27 \pm 1,63$	$45,72 \pm 1,88$

6. Conclusão

Utilizando o tubo de queda livre do LAS/INPE, obtiveram-se gotículas da liga eutética BiSn com diâmetro variando entre 100 e 850 μm . A análise microestrutural mostra que as gotas solidificadas em microgravidade são constituídas por microestruturas eutéticas irregulares, enquanto que, as solidificadas em 1 g são constituídas por microestruturas eutética regulares complexas. O modelo de transferência de calor por condução aplicado foi condizente com os resultados experimentais.

Referências bibliográficas

- [1] NAUMANN, R. J.; HERRING, H. W. **Materials processing in space**: Early experiments. Washington, D.C.: NASA, 1980. Scientific and Technical Information Branch.
- [2] HAMACHER, H.; FITTON, B.; KINGDON, J. The environment of earth-orbiting systems. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space**: A european perspective. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. I, p. 1-50.
- [3] TOLEDO, R. C. **Estudo da influência da gravidade na solidificação de ligas metálicas eutéticas**. (Tese de Doutorado), INPE, Brasil, 2013.
- [4] AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. **Programa Nacional de Atividades Espaciais**: PNAE: 2012-2021. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Agência Espacial Brasileira, 2012. 36 p.
- [5] AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. **Microgravidade**. 2008. Disponível em: <<http://site.aeb.gov.br/mini.php?secao=microgravidade>>. Acesso em: 30 janeiro 2013.
- [6] CHALMERS, B. **Principles of solidification**. New York: JOHN WILEY, 1964. 319 p.
- [7] FLEMINGS, M. **Solidification processing**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974. (McGraw-Hill series in materials science and engineering). ISBN 9780070212831.
- [8] CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978. (Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.).
- [9] GARCIA, A. **Solidificação**: Fundamentos e aplicações. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- [10] KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**. 3. ed. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 1992. 316 p.
- [11] CALLISTER, W. **Material science and engineering**: an introduction. [S.l.]: John Wiley & Sons Incorporated, 1999. ISBN 9780471352433.
- [12] HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary eutectic solidification. **Trans. AIME**, v. 236, p. 843, 1966.
- [13] JACKSON, K. A. Mechanism of growth liquid metals and solidification. **American Society for Metals**, p. 174, 1958.

- [14] DAVIS, J. R. **Metals handbook**. DESK EDITION. MATERIALS PARK, OH: ASM INTERNATIONAL, 1998. 1521 p.: il. ISBN 0871706547.
- [15] BOLOTOFF, P. V. **Solder alloys: physical and mechanical properties**. 2010. Disponível em < http://alasilir.com/reference/solder_alloys/>. Acesso em: 19 maio 2014.
- [16] DREHMAN, A. J.; TURNBULL, D. Solidification behavior of undercooled Pd₈₃Si₁₇ and Pd₈₂Si₁₈ liquid droplets. **Scripta Metallurgica**, v. 15, n. 5, p. 543-548, 1981.
- [17] RASMUSSEN, D. H.; JAVED, K.; APPLEBY, M.; WITOWSKI, R. A procedure for the modification of undercooling of metal droplets. **Materials Letters**, v. 3, n. 9-10, p. 344-348, 1985.
- [18] WANG, N.; CAO, C.; WEI, B. Solidification behaviour of silver-copper alloys in a drop tube. **Advances in Space Research**, v. 24, n. 10, p. 1257-1261, 1999.
- [19] TURNBULL, D.; CECH, R. E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 8, p. 804-810, 1950.
- [20] PEREPEZKO, J. H. **Nucleation: Rapid solidification**. [S.l.]: Foundry-Institute Aachen, 1983. 9 p. Workshop.
- [21] SAHN, P. R. **Nucleation: Rapid solidification**. [S.l.]: Foundry-Institute Aachen, 1983. 5 p. Workshop.
- [22] 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.
- [23] HAN, X. J.; WANG, N.; WEI, B. Rapid eutectic growth under containerless condition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 778-780, 2002.
- [24] GE, L. L.; LIU, R. P.; LI, G.; MA, M. Z.; WANG, W. K. Solidification of Al-50 at.%Si alloy in a drop tube. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 128-132, 2004.
- [25] FAVIER, J. J.; HUNT, J. D.; SAHM, P. R. Metals and alloys. In: WALTER, H. U. (Ed.). **Fluid sciences and materials science in space: a european perspective**. Berlin, Germany: Springer, 1987. cap. XIV, p. 477-516.
- [26] TOLEDO, R. C. **Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando tubo de queda livre, "drop tube"**. 115 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado) - INPE, São José dos Campos, 2009.

- [27]MORRISON, F. A. **Data correlation for drag coefficient for sphere**. Houghton, MI: Michigan Technological University, 2010. 2 p. Department of Chemical Engineering. Disponível em: <<http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/DataCorrelationForSphereDrag2010.pdf>>. Acesso em: 20 outubro 2012.
- [28]BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2004. ISBN 8521613938.
- [29]INCROPERA, F. P.; DEWITT D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e da massa**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008. ISBN 8521615841.
- [30]ÇENGEL, Y. A. **Transferência de calor e massa**. 4. ed. São Paulo, SP: MCGRAW HILL - ARTMED, 2010. ISBN 8580551277.