

Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia E Aplicações

W. B. Castro^{1*}

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – UAEM, Centro de Ciências e Tecnologia – CCT
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG
Campina Grande, Paraíba, Brasil, 58109-970

(Recebido em 10/05/2006; revisado em 22/05/2006; aceito em 02/06/2006)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Altos níveis de super-resfriamento de um metal ou liga é uma condição prévia para a solidificação de estruturas diferentes do equilíbrio e de grande interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas. Essas estruturas podem ser agrupadas em três diferentes classes: (i) microestruturas de não-equilíbrio, (ii) estruturas metaestáveis e (iii) mistura de fases. A tendência para super-resfriar um metal ou liga depende fortemente da presença ou não de sítios catalíticos com potencial para induzir nucleação heterogênea e sua cinética de nucleação. Existem várias técnicas que utilizam o princípio da eliminação ou redução dos agentes nucleantes com alto potencial catalítico presentes no metal ou liga, possibilitando a obtenção de altos níveis de super-resfriamento. Neste trabalho apresentaremos um conceito científico de super-resfriamento, as técnicas de super-resfriamento para obtenção de novos materiais com fases e estruturas metaestáveis e como estão sendo aplicados esses novos materiais.

Palavras-chave: Nucleação; super-resfriamento; novos materiais; solidificação rápida.

Abstract:

Undercoolings of a melt is necessary precondition for the solidification of metastable phases. It is even needed for the advancement of a solidification front under near-equilibrium conditions and is present in directional solidification and conventional casting process as well. Rapid Solidification Processing (RSP) can be established by applying high cooling rates (10^2 - 10^6 K/s) or high undercoolings under low cooling rates (1 K/s). The later situation occurs when nucleation sites are reduced or even eliminated. Melt undercooling opens new solidification pathways for new non-equilibrium phases and non-conventional microstructures. The scientific concept of the formation of metastable materials from undercooled melts is described. An overview is given on techniques of undercooling and a perspective is developed for a research area on the formation of non-equilibrium microstructures metastable crystallographic structures, and phase mixtures/composites solidified from undercooled melts. Herewith, an innovative way in designing novel materials becomes accessible with undercooling as new process parameter in materials production.

Keywords: Nucleation, undercooling, new materials, rapid solidification.

* E-mail do autor: walman@dem.ufcg.edu.br (W. B. Castro)

1. Introdução

Do ponto de vista físico, a solidificação pode ser definida como um processo de transformação de fase líquida em fase sólida que, de forma controlada, é largamente utilizado na moderna tecnologia industrial [1]. Na tecnologia eletrônica, por exemplo, a solidificação é empregada como um processo de purificação de metais e semicondutores e na obtenção de monocristais de alta perfeição para a fabricação de microcircuitos de computadores, calculadoras, instrumentos de precisão, lasers e equipamentos de telecomunicação [2]. Na tecnologia metalúrgica, por outro lado, a solidificação é empregada na conformação de metais por fundição, na produção de lingotes para posterior conformação mecânica e na união de componentes metálicos por soldagem a fusão [3].

Um processo de Solidificação Rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançada através da aplicação de altas taxas de resfriamento ($10^2 - 10^6$ K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes [4]. Várias técnicas têm sido aplicadas na obtenção de ligas solidificadas rapidamente, como é o caso da técnica de "Melting Spinning" e a técnica de fusão em presença de fluxo. A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas [5].

2. Conceito científico

Solidificação de um líquido requer super-resfriamentos abaixo da temperatura de fusão da liga, isto porque que a nucleação e o crescimento da fase sólida necessita de uma força motriz termodinâmica que é gerada de um excesso de energia livre do fundido super-resfriado [1]. Solidificação próximo do equilíbrio requer níveis de super-resfriamentos baixos para que a nucleação seja ativada termicamente e a interface sólido-líquido avance [6]. Entretanto, se o super-resfriamento aumenta, a força motriz termodinâmica cresce significativamente. Isto leva a um processo denominado de solidificação rápida, que abre novos caminhos para a obtenção de novos materiais. A figura 1 mostra resumidamente a conseqüência microestrutural da solidificação rápida. A solidificação rápida pode levar o fundido solidificar em vários estados metaestáveis [7, 8], como:

Substancial aumento da solubilidade no estado sólido de um ou mais metais em outro;

Refino de grão extremo em metais e ligas;

Considerável redução da microsegregação em ligas;

Formação de novas fases cristalinas metaestáveis;

Retenção da liga fundida, em condições de líquido super-resfriado ou vítreo (formação do metal vítreo ou amorfo).

A figura 2 mostra a dependência da temperatura do líquido como uma função da Energia Livre de Gibbs e várias fases sólidas, incluindo o estado vítreo [9]. Na temperatura T_E , as curvas do líquido e do sólido estável definem a temperatura de equilíbrio. A diferença ΔG da energia livre entre o líquido e a fase sólida, $\Delta G = G_S - G_L$ define a força motriz para a solidificação, sendo negativa quando a temperatura de nucleação é menor que a temperatura de equilíbrio, $T < T_E$. Observa-se que um sólido metaestável requer uma força motriz para solidificação muito maior que a força motriz para obtenção de um sólido estável. Se o super-resfriamento for alto o suficiente para que a temperatura do líquido atinja a temperatura do estado vítreo da liga sem solidificar, então obtêm-se um sólido amorfo.

A existência do super-resfriamento é uma condição termodinâmica necessária, contudo não é suficiente. A nucleação de um cristal pré-seleciona a fase cristalina estável ou metaestável, ou seja, isto é um processo termicamente ativado.

A energia de ativação ΔG^* para a formação de um núcleo estável é controlada basicamente pela energia de interface sólido-líquido σ . No caso de nucleação heterogênea, a energia de interface σ é uma função da molhabilidade $f(\theta)$ entre o líquido e o substrato catalítico, onde θ é o ângulo de molhamento [1].

Nucleação heterogênea ocorre nas paredes do molde e/ou na superfície do fundido pela formação de óxidos metálicos. Essa nucleação também pode ocorrer no interior do fundido pela presença de impurezas catalíticas [10]. Em muitos casos, existe um super-resfriamento crítico, segundo a literatura [4], é o nível de super-resfriamento necessário para atingir o estado metaestável da liga durante a solidificação. O valor de super-resfriamento crítico depende da natureza do material e da estrutura das fases presentes. Para formação de materiais compósitos *in situ* formados de ligas peritéticas super-resfriadas, o valor de super-resfriamento crítico é muito baixo, já para a formação microestruturas equiaxiais, grãos refinados e vidros metálicos, o valor de super-resfriamento crítico é muito alto.

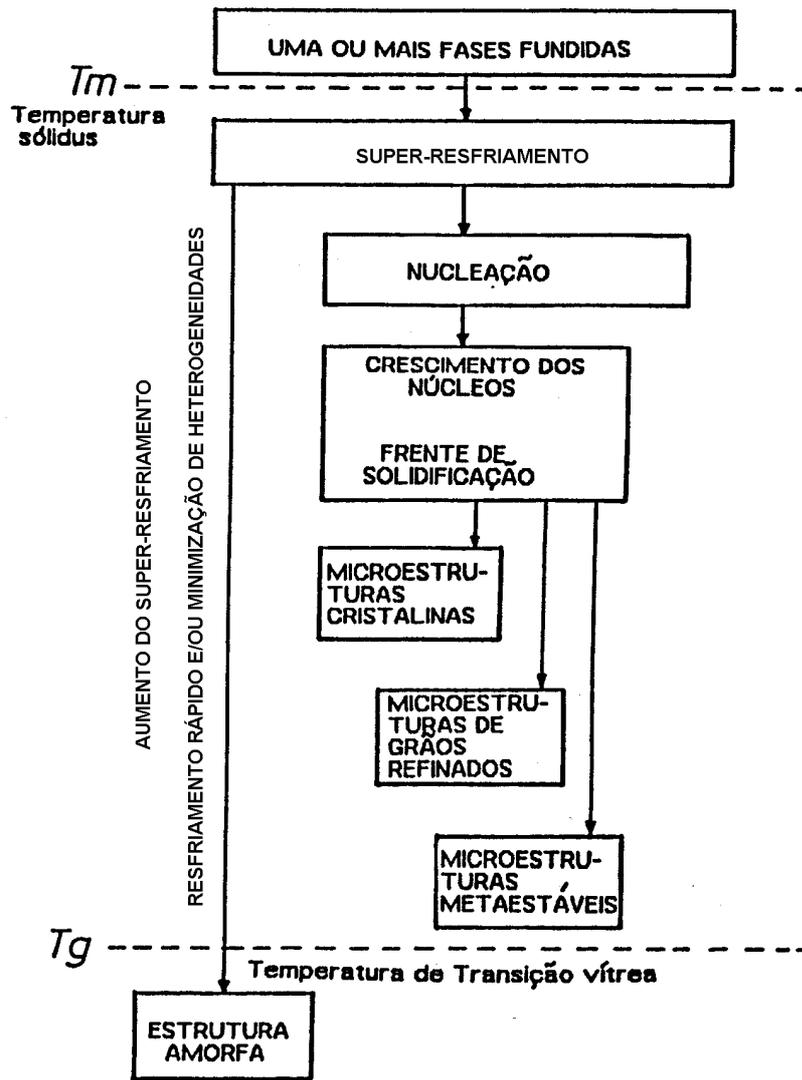


Figura 1: Fluxograma do processo de solidificação rápida mostrando a formação das várias microestruturas com o aumento do super-resfriamento.

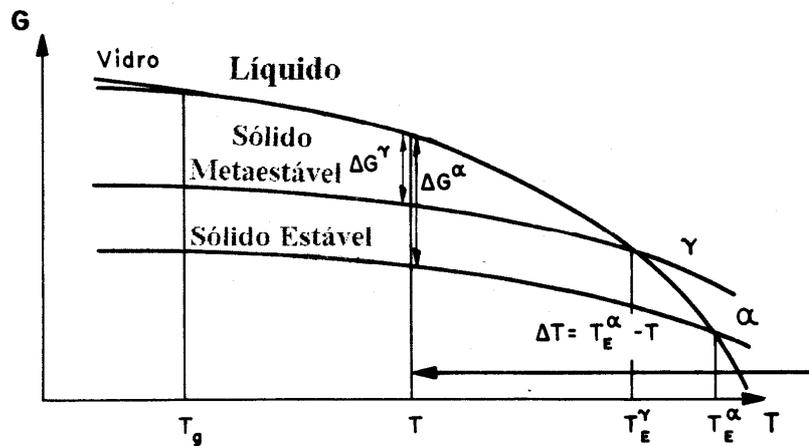


Figura 2: Energia livre como uma função da temperatura do líquido, e várias fases sólidas. T_E , T_{SM} e T_g denotam as temperaturas de fusão para o estado estável, metaestável e a temperatura de transição vítrea respectivamente.

3. Técnicas de obtenção da solidificação rápida

Existem basicamente duas maneiras de se alcançar a solidificação rápida [4]:

1) **Impondo alta taxa de resfriamento durante a solidificação** – Isso pode resultar em uma alta velocidade da frente de solidificação governada diretamente pela taxa de extração de calor ou pode alcançar o mesmo resultado indiretamente impondo primeiramente um alto grau de super-resfriamento no metal líquido, super-resfriamento este suficiente para promover solidificação rápida na recalescência. A combinação de solidificação rápida e resfriamento rápido, aliado ao vasto tipo de ligas e produtos que podem ser rapidamente processados, tem assegurado o sucesso para o processamento de MSR. As técnicas que utilizam esse princípio são [11]:

a) **Atomização**: consiste em vaziar o metal fundido contra uma corrente gasosa ou líquida, que por ação de choque térmico e/ou mecânico, o metal fundido é fragmentado em pequenas partículas que são resfriadas rapidamente. Com esta técnica, taxas de resfriamento da ordem de 10^2 K/s a 10^7 K/s são atingidas e o produto obtido são pós de alta qualidade para aplicação em metalurgia do pó com dimensões típicas de 10-100 μ m de diâmetro.

b) **Fusão Superficial**: consiste em apenas fundir uma parte da superfície do corpo metálico, (10 a 1000 μ m de profundidade) usando fontes de alta concentração de energia, como plasma, laser ou feixe de elétrons. Nesta técnica, a própria massa sólida do corpo funciona como substrato proporcionando uma rápida extração de calor da fina camada fundida, além da vantagem da interface metal fundido/sólido não possuir descasamento (misfitting) atômico. Taxas de resfriamento da ordem de 10^9 K/s são atingidos.

c) **Resfriamento em Coquilha**: esta técnica consiste em fundir o metal, geralmente em atmosfera protetora, e resfriá-lo rapidamente sobre um substrato metálico. Esta coquilha pode ser ou não refrigerada, pode ter a forma de rolos cilíndricos, discos, volantes e ser confeccionada em cobre ou aço inox.

2) **Impondo altos níveis de super-resfriamento antes da solidificação** – As técnicas que utilizam essa rota se baseiam no princípio de que através da minimização ou eliminação dos fatores que induzem nucleação heterogênea, a nucleação tenderá a ocorrer em temperaturas cada vez mais baixas, o que significa incremento do super-resfriamento. As técnicas que utilizam esse princípio (figura 3) são:

a) **Técnica de Dispersão de Gotas (Substrato)** - Nesta técnica, pequenas gotas do líquido são colocados sobre a superfície de um substrato vítreo, aquecido e inerte. Se as gotas são suficientemente pequenas (10 a 100 μ m de diâmetro), não são contaminadas durante a sua produção e não interagem com o substrato, portanto, super-resfriamentos significativos podem ser obtidos. A temperatura de nucleação é obtida resfriando o substrato e usando um microscópio ótico para observar a temperatura em que a superfície das partículas se tornam ásperas, indicando solidificação. Para prevenir oxidação da superfície das gotas, experimentos são realizados em vácuo ou em uma atmosfera redutora. A partir desta técnica fizeram as primeiras medidas quantitativas de super-resfriamento para um grande número de metais, conseguindo em média $0,18T_f$ [12].

b) **Técnica de Emulsificação**- Esta técnica se baseia no princípio de que num volume de metal líquido existe um número limitado de heterogeneidades, e caso esse volume seja dividido em pequenos volumes (20 - 150 μ m de diâmetro) e o número desses for superior ao das heterogeneidades, existirá um certo número de volumes “limpos”, isto é, isentos de agentes nucleantes em potencial. Assim, esses pequenos volumes, denominados aqui de “gotas” tenderão a super-resfriar bastante. Nesta técnica, a dispersão das gotas é feita por emulsão da mistura do fundido com um fluido condutor através de um mecanismo de que possui uma alta velocidade de cisalhamento. Para medidas da temperatura de nucleação as gotas são submetidas à análise térmica através de DSC ou DTA. As gotas formadas contendo agentes nucleantes solidificam a baixos níveis de super-resfriamentos, enquanto que aquelas isentas de heterogeneidades apresentarão elevados níveis de super-resfriamento. Com essa técnica foram obtidos níveis de super-resfriamento de 0,3 a 0,4 T_f para metais e ligas [13, 14].

c) **Técnica de Fusão em Presença de Fluxo** - É a que apresenta melhores perspectivas tecnológicas por sua relativa simplicidade e por não ser restrita à pequenos volumes como é o caso das outras técnicas [15]. Nesta técnica, o metal ou liga é fundido enquanto coberto por um fluxo que o isola do contato das paredes do cadinho e da atmosfera, absorve impurezas ou muda sua estrutura para torná-las menos ativas, evitando com isso sítios que favorecem a nucleação heterogênea [10]. Com essa técnica, Kui et. al. [16], utilizando B_2O_3 como fluxo e uma taxa de resfriamento de apenas 1 K/s, obtiveram a formação de estrutura amorfa em um volume de 0,4 cm³ da liga $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$.

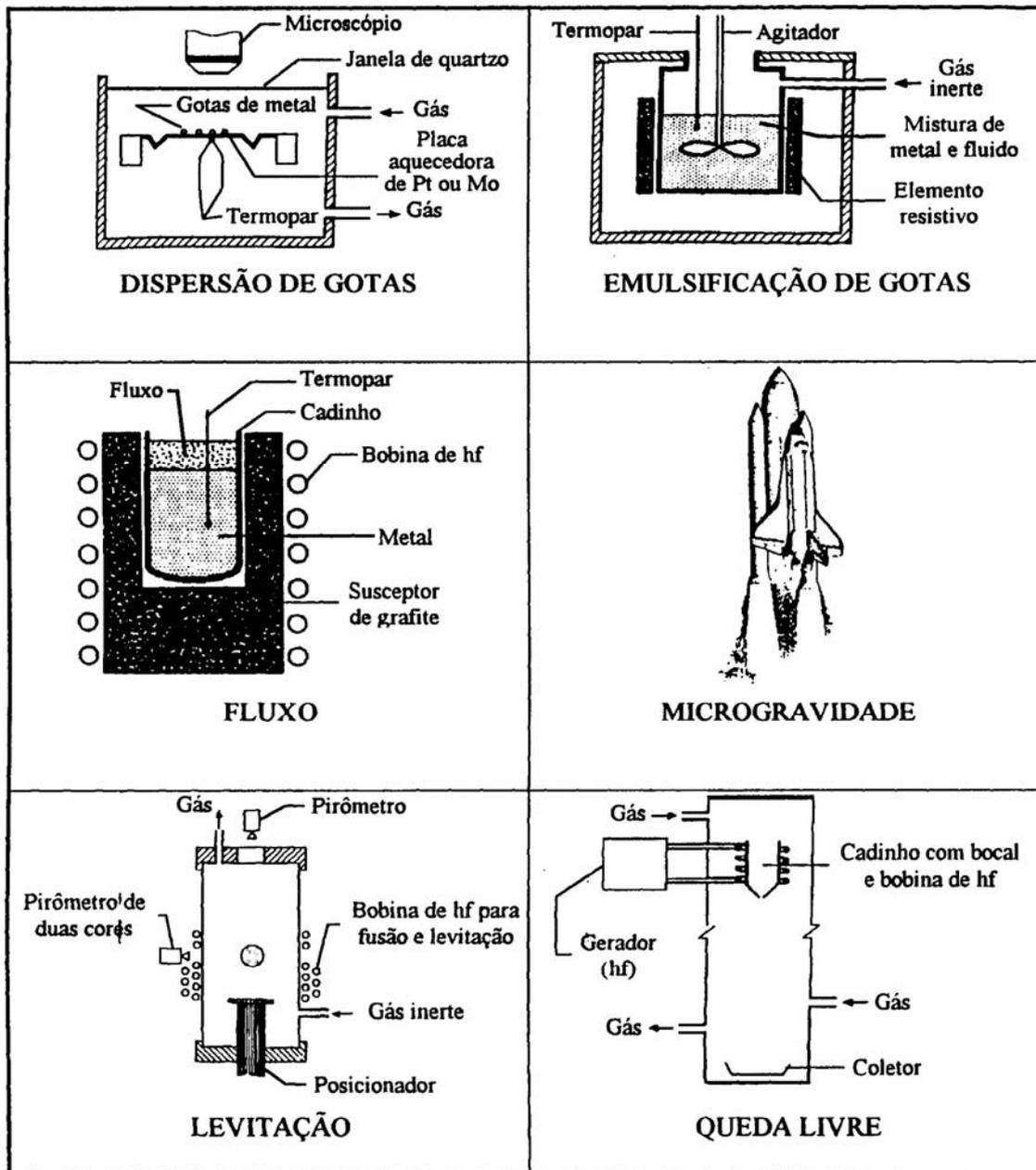


Figura 3- Ilustração de algumas técnicas que apresentam o princípio da minimização ou eliminação dos sítios catalíticos de nucleação heterogênea.

d) Técnica de Microgravidade - Não só a solidificação, mas também a fusão é realizada sem o uso de “containers” numa condição de microgravidade [17]. Os experimentos são realizados através de vôos parabólicos em avião, vôo em foguetes e no espaço. Em experiência no espaço a amostra de metal fundido pode ficar resfriando em levitação por longo tempo. Por isso, a restrição à amostras pequenas, que é o caso das outras

técnicas, não existe. Isso abre interessantes possibilidades de processamento de grandes volumes de metais com alto super- resfriamento e possivelmente com estrutura metaestável ou mesmo amorfa.

e) Técnica da Levitação - Gotas metálicas são aquecidas quando levitadas por forças eletromagnéticas. A dificuldade está no resfriamento da amostra fundida, o que é realizado pelo ajuste da força de levitação e na

potência admitida na amostra. Pela seleção adequada da geometria da bobina e através da variação da posição de equilíbrio dentro da bobina, a amostra passa por diferentes regiões de intensidades de campos magnéticos e conseqüentemente por diferentes temperaturas de aquecimento, resultando em resfriamento [17, 18].

f) Técnica de Queda Livre - O metal ou liga é fundido em um cadinho e pela aplicação de pressão é disperso em pequenas gotas. As gotas dispersas solidificam-se em queda livre ao longo de uma torre, isto é, solidificam-se sem interferência da parede do cadinho. A torre é geralmente evacuada e preenchida com gás hélio para evitar oxidação do metal ou liga e também otimizar a troca de calor [17,18].

4. Aplicações de metais e ligas solidificadas rapidamente

Alguns produtos de Metais e Ligas Solidificados Rapidamente (MSR) estão já no mercado sendo comercializado e aplicado freqüentemente, sem que o usuário tenha conhecimento disso, e numerosos outros estão sendo desenvolvidas e transferidos para a indústria para exploração comercial. Eis algumas das suas aplicações:

1) Aplicações elétricas e magnéticas – Esse campo tem sido fortemente dominado desde os anos 60 pelos metais vítreos magnetos moles [19]. Em termos de classificação, pode-se agrupar os metais e ligas vítreas, obtidas por solidificação rápida, em três categorias, baseadas nas combinações metal-metalóides, caracterizadas, pela indução de saturação (B_s), coeficiente de magnetostricção (λ_s) e pela faixa de freqüência de aplicação:

a) *À base ferro*: $1,4 \text{ T} < B_s < 1,7 \text{ T}$ e $\lambda_s \sim 30 \times 10^{-6}$.

De composição básica em torno de 80% at. de ferro e cerca de 20% at. de metalóides (fósforo, boro, carbono ou silício), as perdas apresentadas por tais ligas são suficientemente baixas para que sejam indicadas à realização de circuitos magnéticos na freqüência industrial, de 50 Hz a 10 kHz.

Dentre as aplicações eletroeletrônicas destas ligas destacam-se: os transformadores de distribuição, os transformadores para aeronaves, transformadores para instrumentos, fontes chaveadas, transdutores, blindagem magnética e máquinas elétricas.

b) *À base de ferro-níquel*: $0,7 \text{ T} < B_s < 1,0 \text{ T}$ e $\lambda_s \sim 10 \times 10^{-6}$.

De composição básica em torno de 80 % at. de ferro-níquel e em média 20 % at. de metalóides (fósforo, boro, silício ou molibidênio), as melhores aplicações destas

ligas estão situadas na faixa de 10 kHz a 50 kHz, onde apresentam perdas inferiores àquelas do item anterior.

Alguns exemplos de aplicações das ligas à base de ferro-níquel são: transdutores, blindagem magnética, linhas de atraso e alarme antifurto.

c) *À base de cobalto*: $0,5 \text{ T} < B_s < 0,8 \text{ T}$ e $\lambda_s \sim 10^{-6}$.

Apesar de apresentarem baixo valor para a indução de saturação, as ligas amorfas à base de cobalto são materiais magneticamente moles que apresentam propriedades magnéticas também importantes em altas freqüências: magnetostricção quase zero, resistência à fadiga e corrosão, além de baixas perdas por histerese e por correntes parasitas. Neste particular, estas ligas amorfas competem com a maioria dos materiais magneticamente duros, na faixa de freqüência de 50 kHz a 200 kHz [20].

Além das aplicações comuns às ligas de ferro-níquel, as ligas à base de cobalto também são empregadas em amplificadores magnéticos, filtros ativos, transformadores ressonantes, moduladores magnéticos, aceleradores lineares, transdutores, sensores, magnetômetros, além de cabeçotes de gravação e reprodução de áudio e vídeo [20].

2) Aplicações Aeroespaciais – Ligas de alumínio solidificadas rapidamente tem despertado, desde o advento da tecnologia da solidificação rápida, grande interesse na indústria aeroespacial, pela possibilidade de redução de peso, que é estratégico para essa indústria que fabrica aviões, satélites, helicópteros e mísseis. Indústria essa que movimenta trilhões de dólares.

Embora várias ligas metálicas sejam usadas na construção de aviões (aço, ligas de titânio), o alumínio e suas ligas correspondem a cerca de 70-80% do peso total da estrutura [21]. Em vista dessa elevada participação dessas ligas, um grande esforço tem sido realizado no sentido de aplicar essas ligas à Tecnologia de Solidificação Rápida através da rota da Metalurgia do Pó. Dentre as ligas de alumínio se destacam:

Ligas à base do tradicional Al-Zn-Mg, que possui alta resistência mecânica e à corrosão. A liga com adição de Co foram aplicadas em engrenagens nos trens de aterrissagem do Boeing 757, resultando em 19% de economia de peso;

Ligas à base de Al-Li de baixa densidade e alto módulo. A sua aplicação é particularmente importante em jatos supersônicos, pois devido à sua baixa densidade e facilidade de usinagem, são esperados competitivos com as ligas à base de Ti atualmente em uso;

Ligas à base de Al-Fe com alta resistência mecânica e altas temperaturas. Embora essas ligas tenham alta

densidade quando comparadas com as ligas convencionais de alumínio, elas ainda são bastante leves comparadas com os seus competidores que são as ligas à base de Ti.

3) Aplicações em compósitos e reforço – Devido a sua alta resistência mecânica e forma isotrópica bi-dimensional, os metais vítreos se tornam interessantes para uso em compósito planar. Estudos tem sido desenvolvidos em matriz de epoxi, cimentos, refratários e pneus [22]

4) Aplicações em materiais para ferramentas – Aço ferramentas tem sido objeto de estudo dos Processos de Solidificação Rápida devido às dificuldades de processá-los via rota convencional. Esses aços contém grande quantidade de carbeto eutéticos de alta dureza e fragilidade, formados por segregação durante a solidificação relativamente lenta dos lingotes; segregação essa que persiste mesmo após redução em 98% em trabalho à quente. A rota usada é a atomização em gás inerte ou nitrogênio com subsequente compactação. Embora tenha qualidade superior, o alto custo do processo de compactação dificulta a comercialização [23].

5) Aplicações em materiais resistentes à corrosão – A alta resistência à corrosão dos metais vítreos contendo cromo e fósforo possibilita uma variedade de aplicações marítimas, químicas e biomédicas. Podem ser usados como cabos de navios, tubos de torpedo, filtro químicos, vasos reatores, eletrodos, lâmina de barbear e instrumentos cirúrgicos [20].

6) Aplicações como metal de adição em soldagem por brasagem - Com o advento da sofisticada tecnologia moderna a brasagem sofreu uma significativa evolução devido à contribuições da moderna ciência dos materiais. A utilização de metais solidificados rapidamente, ou seja, a utilização de metais amorfos como metais de adição, tem proporcionado inúmeras vantagens aos processos de brasagem em termos de: processos, propriedades, confiabilidade e economia [24, 25, 26]. Dentre estas vantagens temos:

Maior fluidez: onde esta maior fluidez possibilita o completo preenchimento da folga com reduzidos intervalos de solidificação;

Derretimento imediato: que acontece porque os materiais amorfos possuem composição muito uniforme e seus átomos estão relativamente próximos. E, devido a esse fato, a brasagem pode acontecer em um intervalo de

tempo menor que a brasagem utilizando materiais convencionais;

Maior ductilidade: onde, devido às características de sua estrutura atômica, o metal fundido apresenta maior ductilidade. E desta forma podem ser produzidos na forma de fita com pouca espessura, o que pode não ser possível com muitas das ligas metálicas produzidos por processos convencionais, pois estas geralmente são frágeis devido à sua estrutura cristalina;

Maiores taxas de deposição: pois devido ao imediato derretimento e ao uso de metais de adição em forma de fita, temos altas taxas de deposição do metal de adição, e assim, podemos reduzir consideravelmente o tempo de brasagem e, conseqüentemente, os efeitos que o ciclo térmico da brasagem provoca sobre as propriedades da junta;

Menor área oxidável: pois se compararmos, por exemplo, um metal de adição em forma de fita com um em forma de pó, veremos que este possui uma área superficial maior, logo há maior probabilidade de aparecimento de óxidos;

Menor erosão do metal base: onde com o uso do metal de adição em forma de fita podemos ter uma folga menor, logo necessitaremos de um menor volume de metal de adição para o preenchimento da folga;

Menor peso: exatamente devido ao uso de menores volumes de metal de adição;

Baixo nível de impurezas gasosas: que é uma vantagem apresentada pelas ligas amorfas devido às suas características específicas de produção.

5. Conclusões

O conceito de super-resfriamento introduzido foi para mostrar o caminho alternativo na obtenção de novos materiais, os quais possuem excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas e mecânicas. O básico da ciência dos fundidos super-resfriados com estruturas não-convencionais de solidificação também foi discutida. Além disso, apresentamos várias técnicas que são utilizadas para obtenção de metais e ligas solidificadas rapidamente. Finalmente e o mais importante, foi verificar como esses novos materiais obtidos por solidificação rápida estão sendo aplicados e com sucesso. Os pequenos passos no sentido de desenvolver novos materiais pelo processo de solidificação rápida abre grandes perspectivas para uma considerável eficiência na produção, até mesmo porque, devemos levar em consideração que mais de 90% do conjunto de materiais produzidos espalhados pelo mundo inteiro tem sua fase inicial no estado líquido.

Referências

- [1] Kurz, W., Fisher, D. J. "Fundamentals of solidification", Third Edition, Trans. Tech Publications, Switzerland, 1989.
- [2] Campos Filho, M. P., Davies, C. J. "Solidificação e fundição de metais e suas ligas", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1978.
- [3] Cahn, R. W.; Haansen, P., "Physical Metallurgy", Third edition, North Holland Physics Publishing, Amsterdam, p.477-491, 1983.
- [4] Herlach, D. M., - "Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts", Materials Science and Engineering, R12, pp.177-272, 1994.
- [5] Castro, W. B., Maia, M. L., Kiminami, C. S., Bolfarini, C., "Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys" Materials Science and Engineering, A304-306, pp. 255, 2001.
- [6] Herlach, D. M., Bender, W., Garcia-Escorial, A., Granasy, L., Greer, A. L., Kolb, M., Kurz, W., Löser, W., Ludwig, A., Sahm, P. R. And Vinet, B., "Undercooled melts: science, technology and application", Proceedings of the European Symposium on the Utilisation of the International Space Station, Netherlands, p. 315-322, 1998.
- [7] Assadi, H., Barth, M., Greer, A. L. And Herlach, D. M., "Kinetics of solidification of intermetallic compounds in the Ni-Al system" Acta Mater., 46, p. 491-500, 1998.
- [8] Greer, A. L., "Confusion by design", Nature, 366, p. 303-304, 1993.
- [9] Turnbull, D. - "Formation of crystal nuclei in liquid metals", *Journal Appl. Phys.*, 21, p. 1022, 1950.
- [10] Kelton, K. F. - "Crystal nucleation in liquids and glasses" - Solid State Physics, 45, p.75, 1991.
- [11] Boettinger, W. J.; Coriell, S. R.; Greer, A. L.; Karma, A.; Kurz, W. Rappaz, M. E Triverdi, R. - "Solidification microstructures: Recent developments, future directions, Acta Materialia, 48, p. 43, 2000.
- [12] Turnbull, D. ; Cech, R. E. - "Microscopic observation of solidification of small metals droplets" - Journal of Applied Physics 21, p. 804, 1950.
- [13] Perepezko, J. H. ; Galaup, C. ; Rasmussen, D. H. -"Solidification of highly undercooled liquid metals and alloys" - Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble, 1979.
- [14] Rasmussen, D. H.; Perepezko, J. H.; Loper Jr. C. R. "Studies of the undercooling and nucleation of liquid metals and alloys utilizing the droplet technique", Proceeding 2nd International Conference on Rapidly Quenched Metals, Cambridge, MA, Vol.1, p.51-58, 1976.
- [15] Castro, W. B. De ; Politi, F. S. ; Kiminami, C. S. - "Super-resfriamento de metais puros: o estado da arte". Metalurgia, ABM, Vol.43, N^o403, p.129-132, 1982.
- [16] Kui, H. W. ; Greer, A. L. ; Turnbull, D. - "Formation of bulk metallic glass by fluxing", Appl. Phys. Lett. [45], 1984.
- [17] Lu, Y. P., Yang, C. L., Wang, H. P., Zhou, Y. H., "Microstructural Evolution of Undercooled Eutectic Ni_{78.6}Si_{21.4} Alloy", Acta Metallurgica, Vol. 19, N^o 01, China, pp 43-50, 2006.
- [18] Perepezko, J. H. ; Galaup, C. ; Rasmussen, D. H. -"Solidification of highly undercooled liquid metals and alloys" - Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble, 1979.
- [19] P. Duwez, "Metallic Glasses - Historical Background", Topics in Applied Physics, 46, pp. 19, 1981.
- [20] Inoue, A., "Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties", Materials Science and Engineering, A304-306, pp. 1, 2001.
- [21] Elwin, L., "Aluminium and Aluminium Alloys", Metals Handbook, 15, p. 743, 1988.
- [22] Cho, S. S., Kim, T. S., Won, C. W., Chum, B. S., "Development of RQ Al composites by new process", Materials Science and Engineering, A304-306, pp. 129, 2001.
- [23] Jones, H., "A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future", Materials Science and Engineering, A304-306, pp. 11, 2001.
- [24] Rabinkin, A., Wenski, E., Ribaud, A., "Brazing Stainless Steel Using a new MBF - series of Ni-Cr-B-Si amorphous brazing foils", Welding Journal, p. 66, 1998.
- [25] Hirose, A., Nojiri, M., Ito, H., Kobayashi, K.F., "Brazing of Ti alloys with Ti-Zr-Cu amorphous filler metal", International Journal of Materials & Product Technology, p.13, 1998.
- [26] Zhang, G. D., Yu, S.F., Li, Z. Y., Fu C.Y., Lu W.J., "Influence of copper on amorphous nickel based brazing alloy", Science and Technology of Welding and Joining, p.103, 2001.