ESTUDIO DE ALEACIONES BINARIAS BASE COBRE CON SOLUBILIDAD EXTENDIDA, FABRICADAS MEDIANTE ALEADO MECÁNICO

Paula A. Rojas [1], Augusto Peñaloza [2], Álvaro Gallardo [3], Rosa Vera [4], María Villarroel [5]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 715-722

ESTUDIO DE ALEACIONES BINARIAS BASE COBRE CON SOLUBILIDAD EXTENDIDA, FABRICADAS MEDIANTE ALEADO MECÁNICO

Paula A. Rojas [1], Augusto Peñaloza [2], Álvaro Gallardo [3], Rosa Vera [4], María Villarroel [5]*

1: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
2: Instituto de Física, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
3: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile
4: Instituto de Química, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
5: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

E-mail: paula.rojas.s@ucv.cl

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se empleó el proceso de aleado mecánico (AM) para desarrollar aleaciones base cobre sobre saturadas con elementos que, bajo condiciones de equilibrio termodinámico, presentan solubilidad restringida en estado sólido: Li y Mg. Paralelamente se estudió el efecto de la molienda mecánica (MM) en cobre puro bajo dos atmósferas. Para desarrollar las moliendas se empleó un molino SPEX8000D con contenedores y bolas de acero. La composición de las aleaciones se varió en función del sistema en estudio, pero en todas las moliendas se usó una razón bolas polvo de 10:1 y como atmósfera de control, argón. Los cambios microestructurales fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM 5410 y los cambios generados en el parámetro de red del cobre fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), en un equipo Siemens 500. Las observaciones permitieron detectar diferencias en la morfología y tamaño de las partículas después de la molienda, las que fueron asociadas al tiempo de molienda, tipo de aleante, impurezas y atmosfera. Los resultados de DRX fueron interpretados considerando el desplazamiento en los ángulos de difracción de los planos correspondientes al cobre puro. De acuerdo a los análisis realizados, este desplazamiento fue efectivamente encontrado en las aleaciones fabricadas por aleado mecánico, mostrando además, un comportamiento más pronunciado cuando el soluto fue litio. Además de los cambios microestructurales, en este estudio se analizó el contenido de hierro después de cada molienda debido a que este elemento es una impureza incorporada a las aleaciones debido a la abrasión de los medios de molienda y el contenedor. Los contenidos de hierro fueron determinados mediante espectroscopía de absorción atómica en un espectrómetro GBS 905. Los resultados, mostraron que los niveles de hierro en el material producido, dependen del sistema en estudio y fue el cobre puro sometido a molienda mecánica el que presentó los valores más elevados de esta impureza, efecto que debe estar asociado al fuerte endurecimiento por deformación y refinamiento microestructural que otorga la molienda mecánica a los elementos puros.

Palabras Claves: *Soluciones sólidas sobresaturadas, aleado mecánico, pulvimetalurgia*

Abstract

In the present work the Mechanical Alloying process (MA) has been used (AM) to produce copper supersaturated solid solutions with Li and Mg. At the same time, the effect of mechanical milling (MM) in pure copper was studied under the same conditions of MA. The MA and MM were performed using a SPEX mill using steel vials and steel balls with a BPR = 10:1. The control atmosphere was argon. SEM observations were performed on a FEI XL-30SFEG microscope and X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using a Siemens 500 X-ray diffractometer. The results of XRD were interpreted starting from the displacement in the angles of diffraction of the planes corresponding to the pure copper. The displacement was demonstrated with the results being also, more marked when the element used was lithium. Besides the aforementioned changes, the iron content was analyzed. Its quantities were determined by spectroscopy of atomic absorption in a spectrometer GBS 905. The results, showed that the iron levels in the produced material, depend on the system in study, however, the results showed clearly that it was the milled pure copper the one that presented the biggest values of iron contamination.

1. INTRODUCCIÓN

El cobre posee numerosas aplicaciones y se destaca como material de uso en ingeniería donde sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas lo han posicionado en un sitial de extrema importancia desde la revolución industrial y hasta nuestros días. Pese lo anterior y como todo material en la actualidad, el cobre puede ser reemplazado por un sustituto con mejores características o bien, que combine de manera más atractiva, diferentes propiedades [1]. En este trabajo se ha estudiado la fabricación de aleaciones binarias base cobre, sobresaturadas con elementos específicamente seleccionados por su diferencia de densidad con respecto al cobre, litio y magnesio. La obtención de soluciones sobresaturadas binarias de elementos con propiedades tan disímiles como los mencionados, no es sencilla mediante fusión y por ello es preferible el empleo de Aleado mecánico, proceso que además promueve el refinamiento microestructural de las fases favoreciendo el incremento de la solubilidad en estado sólido [2-5].

El impacto teórico de los átomos en solución dentro de la red del Cu sobre la densidad de la aleación, puede ser estimada con la ayuda de la Figura 1, donde se grafica % peso M (Li, Mg, Al y Ti) versus densidad de la aleación base Cu. Como se advierte en la figura, con un 2,5% Li en solución, la densidad teórica del Cu bajaría a 6,4 gr/cm3, es decir, un 72% de la densidad del Cu. Evidentemente, esta reducción en la densidad es la principal motivación para el desarrollo de este tipo de aleaciones, sin embargo, la extremadamente alta reactividad del litio con oxigeno dificulta su obtención, por ende, existe la inquietud de explorar en otros sistemas, con elementos de baja densidad como Mg, Al y Ti.

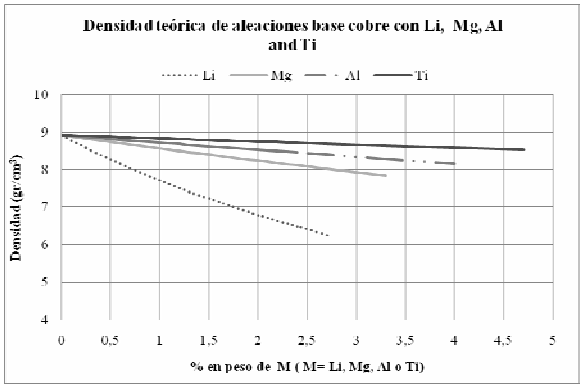


Figura 1. Efecto del contenido de varios elementos ligeros en la densidad de aleaciones binarias base cobre.

El AM es un proceso que otorga condiciones favorables para transformaciones que conllevan a la obtención de materiales de muy diversas características, incluyendo materiales que por otras técnicas no han podido ser desarrollados. Ejemplos de ello son la obtención de numerosas soluciones sólidas sobresaturadas, compuestos intermetálicos y materiales amorfos [6-8].

En cuanto a la formación de aleaciones a partir de elementos muy disímiles, E. Ma ha descrito la obtención de aleaciones en los sistemas Cu-Cr, Cu-W y Cu-Nb [9]. En otros trabajos [10-11] se han informado resultados para los sistemas Cu-Cr, Cu-Mo y Cu-Li producidos por AM, sin embargo, la bibliografía en estos sistemas no es extensa y de aquí la importancia de nuevos trabajos en esta área.

El AM es un proceso que promueve el refinamiento microestructural hasta alcanzar incluso, la formación de materiales nanocristalinos. En este sentido, algunos autores han señalado que esta característica promovería la formación de aleaciones sobresaturadas debido a que, por ejemplo, con un tamaño de 10 nm, entre un 14 a un 27% de todos los átomos del sólido se encuentran en borde de grano [5]. En términos de costos y de sencillez, el AM resulta muy atractivo para el desarrollo de materiales nanocristalinos [12-13]. Börner y Eckert han propuesto la existencia de un tamaño de grano mínimo alcanzable mediante AM determinado por la competencia entre deformación plástica, vía movimiento de dislocaciones que tiende a reducir el tamaño de grano y la recuperación y recristalización que tiende a incrementarlo [14]. Independientemente del mecanismo que conduzca a la obtención de un material nanocristalino, aparentemente esta condición favorece la incorporación de átomos de soluto en la red del solvente y permite el desarrollo de soluciones sólidas sobresaturadas [5-4,9-10]. Por lo anterior es que en este trabajo se estudiaron condiciones de molienda idénticas para determinar el tamaño de grano mínimo alcanzado por el cobre durante el proceso y el grado de saturación de aleaciones Cu-Li y Cu-Mg con diferentes composiciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El proceso de aleado mecánico fue realizado en un molino SPEX 8000D empleando como medios de molienda bolas de acero de 5,5mm de diámetro y como atmósfera argón y excepcionalmente, cuando

se realizó molienda mecánica (MM) de cobre puro, se empleó nitrógeno. Los periodos de molienda se variaron entre 3 a 24 horas. Los polvos iniciales para el AM, consistieron en mezclas de cobre en polvo (pureza >99% Merck & Alfa) limaduras de litio (pureza >99%, Merck) y limaduras de magnesio (pureza >98%). Los polvos procedentes de la molienda fueron analizados mediante diversas técnicas. Los contenidos de litio fueron de 2,5% en peso y en el caso de las aleaciones de magnesio se emplearon las composiciones de 2,5, 3,3 y 6,6% en peso. Adicionalmente, se realizaron algunas experiencias con las mismas condiciones de molienda empleadas con Li y Mg, usando Fe como soluto (4,7 y 9,4% en peso). Al igual que en caso del Mg, la primera composición corresponde a la máxima de equilibrio y la segunda, al doble de ésta.

La difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Siemens 5000 con radiación Kα de Cu. La espectroscopía de absorción atómica (EAA) para la determinación de Fe fue realizada en un equipo GBS 905. Las observaciones a nivel microestructural fueron realizadas en un microscopio JEOL JSM 5410.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Aleaciones base cobre con 2,5% M (M= Li, Mg).

En una primera etapa se comparó el efecto de alear un 2,5% en peso de Li y de Mg con cobre. A partir de los difractogramas obtenidos, se determinó que se produjo un desplazamiento en las posiciones de los picos de difracción con respecto al cobre puro, sin moler como se muestra en la Figura 2. Al comparar estos datos se advierte que no sólo la presencia de Li y Mg promueve el desplazamiento, éste también se detectó cuando se realiza molienda mecánica de cobre puro.

Debido a que el desplazamiento se produjo hacia menores ángulos de difracción, el efecto de la molienda mecánica y del aleado mecánico apunta hacia un incremento en el parámetro de red del cobre. En el caso del aleado mecánico, dicho incremento ha sido asociado con la inserción de átomos en solución sólida [4-5], sin embargo, este argumento no es válido para molienda mecánica donde no se ha introducido otro elemento, sino un gran número de defectos cristalinos, deformación y microtensiones que también podrían alteran el parámetro del cobre, pero no en el sentido que indican los resultados. La afirmación anterior, en lo relativo a los elementos en solución, es válida en teoría, sin embargo, es sabido que una de las desventajas de este proceso [2-3], es el riesgo de contaminación con elementos que proceden tanto de los medios de molienda y/o contenedores (principalmente hierro), como de la atmósfera (oxígeno). Pese a lo anterior, no es sencillo encontrar información cuantitativa de estos efectos, por tal razón, en esta investigación se procedió a cuantificar el hierro de las muestras tras la molienda.

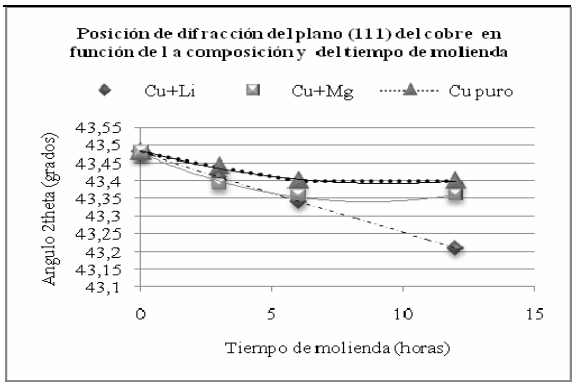


Figura 2. Posición de difracción del plano (111) del Cu como función del sistema de aleación y el tiempo de molienda.

Para realizar una comparación más acabada entre aleado mecánico (Cu-Li y Cu-Mg) y molienda mecánica (sólo Cu), se realizaron moliendas adicionales de cobre puro bajo diferentes atmósferas de control (argón y nitrógeno) y se utilizó cobre procedente de dos fabricantes (Merck y Alfa). Los resultados obtenidos de la EAA se muestran en la Figura 3.

El hierro es una impureza incorporada en AM y MM debido a la abrasión de los medios de molienda y el contenedor. Los resultados obtenidos en esta investigación, Figura 3, mostraron que los niveles de hierro en el material producido, dependen del sistema en estudio y que fue en MM donde el cobre presentó los valores más elevados de esta impureza, particularmente al ser molido empleando como atmósfera de control nitrógeno, indicando que existe una influencia por parte de este elemento que potencia el fuerte endurecimiento por deformación y refinamiento microestructural que otorga la molienda mecánica a los elementos puros. La composición de las muestras tras la molienda también se ve afectada por la morfología de los mismos, situación que se

volvió de particular interés en este trabajo al comprobar que el cobre sometido a MM bajo nitrógeno formó esferas como las mostradas en la figura 4.

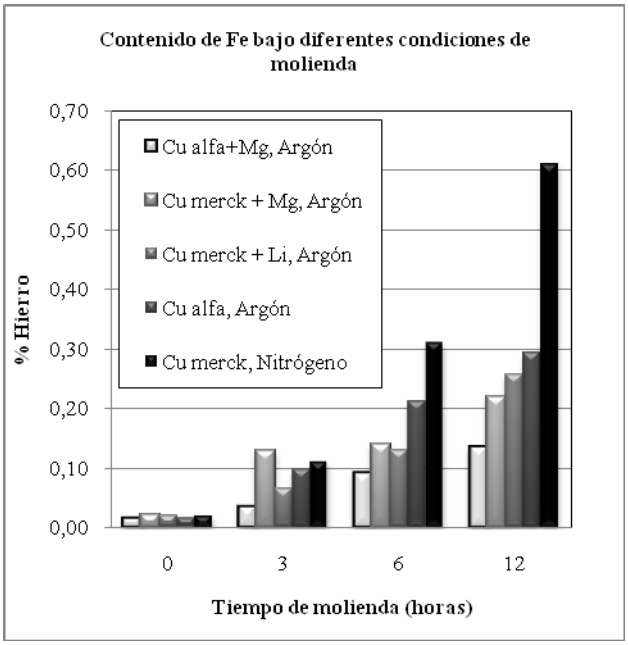
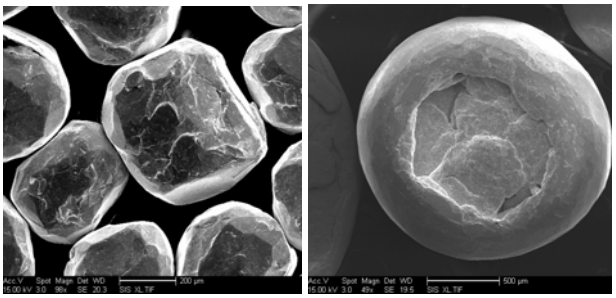


Figura 3. Contenido de hierro como función del sistema de aleación y el tiempo de molienda.



(a) (b)

Figura 4. Cobre puro sometido a MM con una RBP=10:1, bajo nitrógeno por (a) 3 h, 100x, 18 h, 50x

3.2 Aleaciones base cobre con 3,3 y 6,6% en peso de Mg.

En una segunda etapa se comparó el efecto de alear cobre con un 3,3% en peso de Mg con el de usar un 6,6%. A partir de los difractogramas obtenidos, se determinó que se produjo un desplazamiento en las posiciones de los picos de difracción con respecto al cobre puro, como se muestra en la Figura 5, siendo más pronunciado en el caso de las aleaciones con 6,6% de Mg lo cual confirma el efecto de los elementos aleantes anteriormente señalado pues, al introducirse una mayor cantidad de soluto, el desplazamiento hacia ángulos de difracción menores se acentúa. Evidentemente un incremento en el tiempo de molienda facilita la incorporación de átomos en solución debido al refinamiento microestructural que sufre el solvente, lo que fue particularmente notorio en las muestras donde se empleó un 6,6% en peso de Mg. Si bien este es el resultado general, se advierte que no siempre se verifica este comportamiento, como lo indica el gráfico para el periodo de 24 horas donde el ángulo de difracción de la muestra con 3,3% de Mg se acercó más al valor del cobre puro que al de la muestra con 12 horas de molienda.

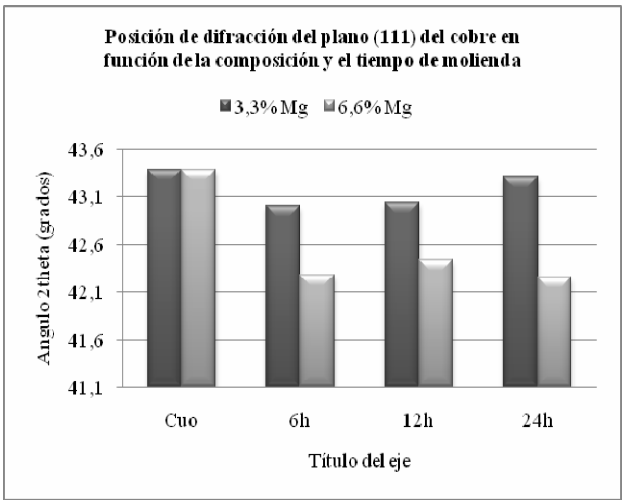


Figura 5. Posición de difracción del plano (111) del Cu como función del sistema de aleación y el tiempo de molienda.

Después de analizar los resultados de los análisis químicos en estas muestras, Figura 6, se pudo constatar que la muestra molida por 24 horas con un 3,3% de Mg también mostró un comportamiento distinto en lo relativo al contenido de hierro, resultado que nos acerca aún más al hecho de que aparentemente existe una relación entre el contenido de hierro en las muestras y el desplazamiento hacia ángulos menores encontrados en los difractogramas.

Al comparar los resultados de las gráficas 3 y 6, se confirma el hecho de que fue únicamente en el cobre, sometido a molienda mecánica donde los valores de hierro se incrementaron sobre el 0,3%.

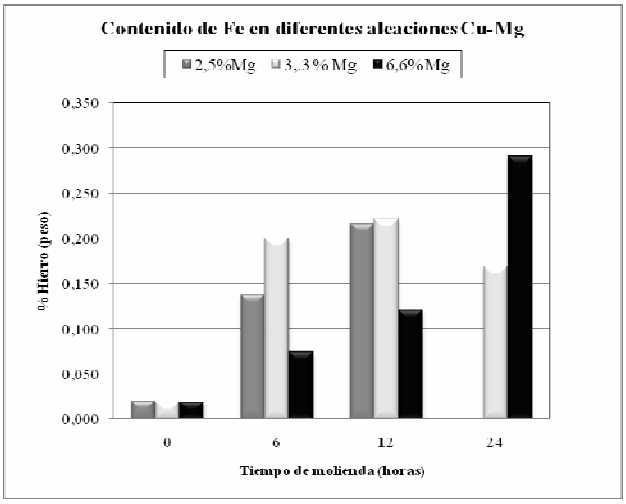


Figura 6. Contenido de hierro como función del contenido de Mg y el tiempo de molienda.

3.3 Cambios morfológicos en las partículas durante el AM, sistema Cu-Mg.

Diversos fenómenos ocurren simultáneamente desde que la mezcla de polvos se somete al proceso de AM hasta que éste culmina. En este sentido, Benjamin [15-16] planteó que cuando los polvos originales son de naturaleza dúctil, en las primeras etapas de AM, prevalece la deformación plástica y se generan morfologías de tipo laminar. A medida que el proceso avanza, las láminas comienzan a soldarse entre sí, dando lugar a una estructura del tipo "multicapas". Alcanzando un alto grado de deformación, reducción del espesor y soldadura, comienza a ser relevante la fractura, produciendo la reducción de tamaño y la formación de partículas del tipo equiaxial. En esta etapa de evolución del proceso se logra una mezcla muy íntima, pero aún no hay aleado. Aparentemente la fineza de la estructura y la gran cantidad de defectos reticulares, sumadas a la elevación local de temperatura durante las colisiones, promueven los procesos difusionales requeridos para la generación de fases con características distintas a las originales.

En las experiencias realizadas en este estudio, se advirtió una notable diferencia en la morfología y tamaño de las partículas al terminar la molienda, especialmente en periodos entre 6 y 12 horas. Como se observa en la figura 7, en el caso de las aleaciones Cu-Mg, la diferencia en el tamaño y morfología de las partículas fue notable al variar la composición inicial de 3,3 a 6,6% en peso.

Efectivamente al medir el tamaño de partícula en estas muestras, se constató que con 3,3% de Mg, el tamaño se redujo en forma considerable (<50%) después de la decimo segunda hora, sin embargo, lo mismo ocurrió en las muestras con 6,6% tras la sexta hora de molienda, Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula promedio en función del tiempo de molienda en muestras Cu-Mg.

Tiempo de molienda (h)	*Promedio (µm) Cu-3,3%Mg*	*Promedio (µm) Cu-6,6%Mg*
6	294	142
12	282	75
24	119	78

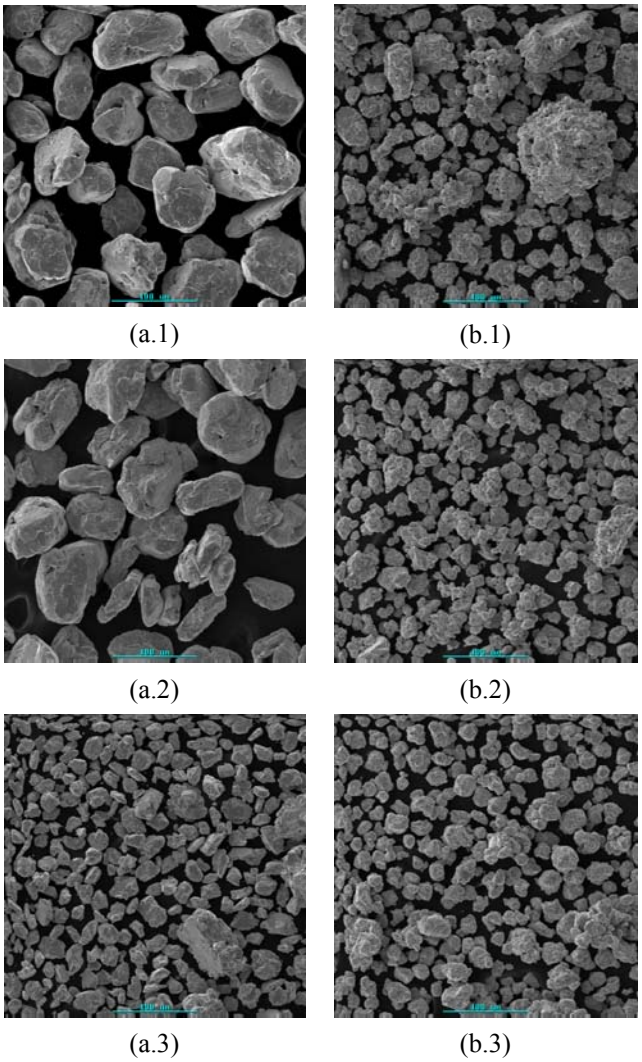


Figura 7. Micrografías a 100x, (a) Aleaciones Cu-3,3% peso Mg con (a.1) 6h, (a.2) 12h y (a.3) 24 horas de molienda. (b) Aleaciones Cu- 6,6% peso Mg con (b.1) 6h, (b.2) 12h y (b.3) 24 horas de molienda.

De los resultados anteriores se infiere que con un contenido de 6,6 % en peso de Mg, la reducción de tamaño de las partículas se realiza de manera más temprana que con 3,3%. Considerando paralelamente los datos mostrados en la figura 4, se advierte que el desarrollo de la aleación, en términos de variación del parámetro de red del cobre, también fue más temprana cuando el contenido de Mg fue mayor, es decir, tal como describió Benjamin [15-16], la formación de la aleación está ligada a la evolución microestructural de los polvos, sin embargo, lo interesante de los resultados de esta investigación es que, para un mismo sistema que en este caso fue el Cu-Mg, dicha evolución será función del porcentaje de aleación empleado.

Para complementar lo anterior, y como última parte en este trabajo, se realizaron pruebas en otro sistema binario base cobre de solubilidad restringida, Cu-Fe.

3.4 Cambios morfológicos en las partículas durante el AM, sistema Cu-Fe.

Después de someter a AM muestras con hierro, las diferencias morfológicas fueron muy notorias, particularmente por la fuerte esferoidización encontrada tras las primeras 12 horas de molienda. La figura 8 muestra la evolución de las partículas a 100x para que sean comparables con las de la figura 7, sin embargo, tras las 12 horas de molienda es claramente necesario el empleo de aumentos aún más bajos para poder mostrar el efecto de esferoidización antes señalado, este se muestra para dos composiciones en la Figura 9.

Mediante la observación de estas figuras se puede constatar que la determinación de un tamaño de partícula "promedio" en éstas muestras fue particularmente complejo. Lo que se hizo fue medir el diámetro de las hojuelas o esferas de mayor tamaño en cada caso y de esta forma extraer un promedio de éstas que, por lo mismo, resultó menos representativo que en el caso de las muestras Cu-Mg, sin embargo, permite dar una idea global y cualitativa de los cambios encontrados, Tabla 2.

Al comparar los datos de las tablas 1 y 2, aunque los de la segunda tabla sean más bien cualitativos, es claro que las muestras sometidas a AM con un mayor contenido de hierro tienden a esferoidizarse en mayor grado y forman esferas de mayor diámetro en función del tiempo de molienda, efecto no es el que deberían presentar los materiales dúctiles y que fue el observado en las muestras Cu-Mg. De esta manera entonces, de acuerdo a nuestros resultados, en AM de Cu-Fe y en MM con Cu puro, es la presencia de hierro la que ejerce una fuerte influencia sobre la formación de esferas durante el proceso.

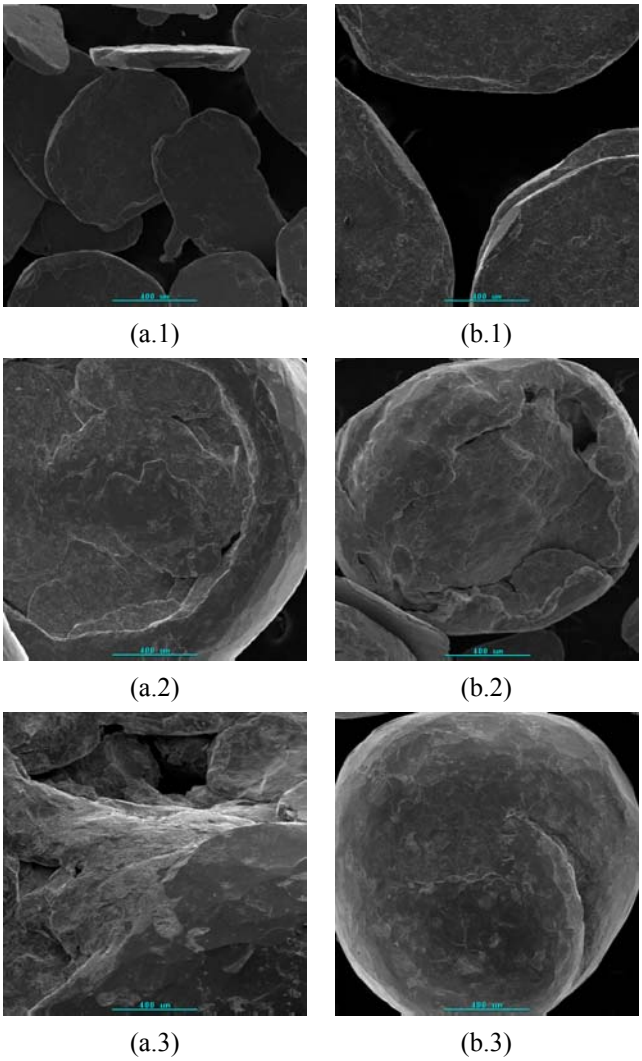
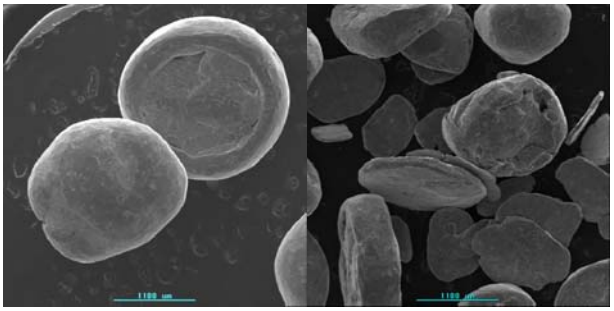


Figura 8. Micrografías a 100x, (a) Aleaciones Cu-4% peso Fe con (a.1) 6h, (a.2) 12h y (a.3) 24 horas de molienda. (b) Aleaciones Cu- 8% peso Fe con (b.1) 6h, (b.2) 12h y (b.3) 24 horas de molienda.

Tabla 2. Tamaño de partícula promedio en función del tiempo de molienda en muestras Cu-Mg y Cu-Fe.

Tiempo de molienda (h)	*Promedio (µm) Cu-4%Fe*	*Promedio (µm) Cu-8%Fe*
6	954	1348
12	2528	1209
24	3643	3197



(a) (b)

Figura 9. (a) Aleación Cu-4% peso Fe, 12 horas, 35x (b) Aleación Cu- 8% peso Fe con 12h, 35x .

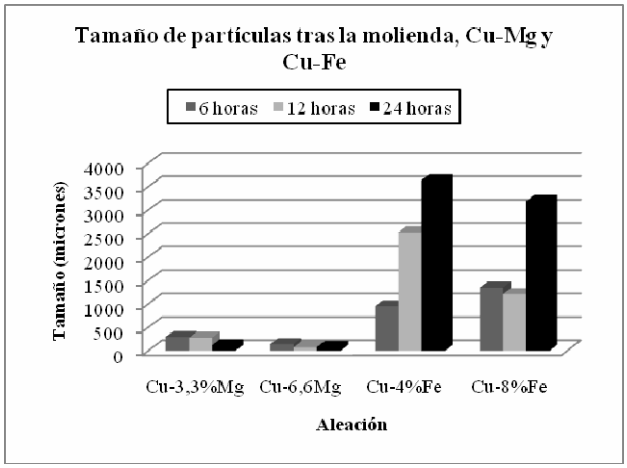


Figura 9. Efecto de tipo y contenido de aleante en el tamaño de las partículas procedentes de AM .

4. CONCLUSIONES

- Mediante AM fue posible la obtención de aleaciones binarias sobresaturadas en Li y Mg base cobre.
- La formación de dicha aleación se evidencia mediante el desplazamiento de los ángulos de difracción de los planos del cobre con respecto a los del mismo elemento en forma puro y sin molienda.
- Los cambios en el parámetro de red del cobre puro sometido a MM obedece a la incorporación de átomos de hierro provenientes de la abrasión de bolas y contenedor.
- La presencia de hierro en los polvos sometidos a molienda, ejerce una fuerte influencia en la formación de esferas durante la molienda.
- La formación de esferas evita la evolución normal de las hojuelas y su posterior proceso de fractura con lo que el tamaño de partícula no se reduce en función del tiempo de molienda sino que por el contrario, las partículas tienden a aglomerarse en esferas de mayor tamaño.
- Las técnicas de DRX, EAA y MEB han permitido corroborar los resultados de forma que se evidencia una relación entre los cambios morfológicos de las partículas y el desarrollo de las aleaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean extender su agradecimiento a la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (PUCV) y a la contribución de la Srta. Gladys Olivares del Laboratorio de Microscopía Electrónica (USACH).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Brooks C. Heat Treatment structure and properties of non ferrous alloys. American Society for Metals, 1982, p. 275-327.

[2] German R.M., Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, 1984, p. 83-122.

[3] Thümmler F. and Oberacker R., An Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, 1993. P. 266-318.

[4] Soni P.R., Mechanical Alloying, Cambridge International Science Publishing, 2000. Capitulo 12.

[5] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Marcel Dekker, USA, 2004.Capitulo 9.

[6] Shewmon P., Transformations in Metals, Mc Graw – Hill, Inc, 1969.

[7] Davis R.M., McDermott B. and Koch C.C.. Transactions Vol 19A, 1988, p.2867-2874.

[8] Schwarz R. and Koch C., Appl. Phys. Lett. 49 1986, p.146-148.10.

[9] E. Ma, Progress in materials science 50 (2005) p. 413-509.

[10] P.A. Rojas, A. Peñaloza, C.H. Wörner, R. Fernández, A. Zúñiga, J. Alloys Compd, Volume 425, Issues 1-2, 2006, p. 334-338.

[11] C. Aguilar, V. Martínez, L. Navea, O. Pavez, M. Santander, J. Alloys Compd, In Press, Corrected Proof, Available online 2 May 2008.

[12] T. R. Malow and C.C. Koch, Acta Mater. Vol 45, nº5 p. 2177-2186. 1997.

[13] Mohamed F, Xun Y. Materials Science and Engineering A354 (2003) p. 133-139.

[14] Börner, I., Eckert, J, (1996) Mater. Sci. For. 269-272, p.999-1004.

[15] Benjamin J.S., Metallurgical Transactions Vol 1, 1970, p. 2943 – 2951.

[16] Benjamin J.S. and Volin T.E, Metallurgical Transactions Vol 5, 1974, p.1929 - 1934.