

Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料的高温稳定性*

李尚平 骆合力 冯涤 曹栩 张喜娥

(钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081)

摘要 通过对 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料在 1000 °C 进行长期时效和氧化实验, 分别考察了该材料的高温相稳定性和化学稳定性. 结果表明, 经 1000 °C 长期时效后, Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料中的 Cr₃C₂ 强化相保持稳定, 而基体中则析出一定量的 γ 相, 该相的析出强化了 Ni₃Al 基体, 从而使得复合材料的硬度得到进一步提高. Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料具有优良的高温抗氧化性能, 其表面形成以 α -Al₂O₃ 为主的致密氧化膜, 在空气中的氧化速率仅为 Ni₃Al 合金的 1/2. 分析认为, Cr₃C₂ 在堆焊过程中发生溶解, 导致部分 Cr 固溶于 Ni₃Al 合金基体中, 促进了 α -Al₂O₃ 的形成, 从而改善了复合材料的抗氧化性. Cr₃C₂ 具有良好的高温化学稳定性并与 Ni₃Al 基体有较好的氧化协同性, 从而可得到基体有力支撑以发挥抵抗磨损的作用. 优良的高温稳定性使得 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料适于在 1000 °C 的高温环境下长期服役.

关键词 Ni₃Al, Cr₃C₂, 复合材料, 高温稳定性

中图分类号 TB333

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)04-0439-05

THE STABILITY OF Cr₃C₂/Ni₃Al COMPOSITE AT ELEVATED TEMPERATURE

LI Shangping, LUO Heli, FENG Di, CAO Xu, ZHANG Xi'e

High Temperature Materials Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: LI Shangping, senior engineer, Tel: (010)62182557, E-mail: lsp505@sina.com.cn

Supported by National High Technical Research and Development Program of China (No.2002AA331070)

Manuscript received 2006-06-20, in revised form 2006-12-12

ABSTRACT The phase stability and chemical stability of Cr₃C₂/Ni₃Al composite at 1000 °C have been investigated through long-term aging and oxidation experiment. After long-term aging at 1000 °C, Cr₃C₂ phases kept stable, a few γ phases separated out and strengthened the Ni₃Al matrix, which resulted in the hardness of Cr₃C₂/Ni₃Al composite increasing. On the other hand, Cr₃C₂/Ni₃Al composite possessed good oxidation resistance. The protective oxides that mainly consisted of α -Al₂O₃ were formed and the Cr₃C₂ phases exhibited good anti-oxidation stability and oxidation synergism with Ni₃Al matrix. The analysis shows that the Cr₃C₂ phase dissolved during welding, resulting in Cr entering into Ni₃Al matrix, which promotes α -Al₂O₃ formation, and improves the oxidation resistance of the composite obviously. The oxidation rate of the Ni₃Al alloy is two times greater than that of the composite in air. Good phase stability and chemical stability make Cr₃C₂/Ni₃Al composite suitable for long-term service at 1000 °C.

KEY WORDS Ni₃Al, Cr₃C₂, composite, stability at elevated temperature

Ni₃Al 金属间化合物具有优良的高温强度和高温抗氧化、抗汽蚀和耐磨特性, 作为一种涂层材料得到了广泛研究^[1,2]. 将硬质相如碳化物、氧化物等加入到金属基体中构成的复合材料常应用于耐磨领域^[3-6]. Cr₃C₂ 是性能非常优异的高温耐磨硬质点, 具有高的热硬度以及优异的高温抗磨损性能^[7], 将 Cr₃C₂ 加入到 Ni₃Al 基体材料

中, 可使两种材料优势互补, 得到高温耐磨性能优良的 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料. 本文作者前期的实验结果^[8]表明, 与传统高温耐磨材料钴基 Stellite 合金相比, Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料具有更高的高温硬度和耐磨性能, 是一种极具潜力的新型高温耐磨材料.

高温耐磨材料在高温环境中长期服役, 组成相的高温稳定性对材料的服役寿命至关重要. 碳化物高温稳定性有两方面的含义: 其一是指碳化物高温下不发生退化(类型转变)的相稳定性; 其二是指碳化物高温下氧化和耐热分解的特性, 即高温化学稳定性^[9]. 如果碳化物发生退化, 使得碳化物类型和尺寸发生变化, 势必影响其耐磨强化效

* 国家高技术研究发展计划资助项目 2002AA331070

收到初稿日期: 2006-06-20, 收到修改稿日期: 2006-12-12

作者简介: 李尚平, 男, 1974 年生, 高级工程师, 博士生

果. 另外, 高温磨损环境中通常伴随有氧化性气氛的存在, 它将对材料的组成相产生氧化腐蚀, 组成相的抗氧化稳定性对材料的高温耐磨性也极其重要. 邢建东等^[10]对 Cr-Ni 合金铸铁的高温耐磨性研究表明, 共晶碳化物的抗氧化稳定性以及碳化物与基体的氧化协同性对合金在大气气氛中的高温耐磨性起着重要的作用, 在 Cr-Ni 合金铸铁中, 碳化物在高温氧化气氛中将优先于合金基体发生氧化腐蚀, 严重损害了合金的耐磨性. Hans 等^[11]采用热等静压工艺制得 WC/NiCrAlSi 复合材料, 在真空或 Ar 气保护环境下具有优异的高温耐磨粒磨损性能, 但在空气中使用时由于 WC 在 600 °C 以上就发生严重氧化而大幅降低了复合材料的耐磨性能. Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料是作为一种可在 1000 °C 左右的高温环境下长期服役的新型高温耐磨材料而设计开发的, 该材料在高温下的实际服役性能很大程度上取决于其高温稳定性. 为此, 本文着重研究该材料在 1000 °C 时的高温稳定性.

1 实验方法

工件的磨损主要发生在表面, 将焊丝堆焊于工件表面形成耐磨层的工艺是一种适于工业化应用表面的处理方法, 所以本文采取如下工艺路线制备高温耐磨 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料: 首先利用药芯焊丝法制得 Ni 带包裹合金粉和 Cr₃C₂ 粉的复合焊丝, 焊丝组成 (质量分数, %) 为: Cr₃C₂ 30, Al 9.2, B-Fe 0.1, Ni 余量. 填充粉粒度为 60—80 目, 焊丝直径为 2 mm. 然后用钨极氩弧焊将该焊丝堆焊于 Q235 碳钢表面, 焊接电流为 120 A, 焊层厚度约 10 mm. 利用焊接过程中的氩弧物理热和 Ni-Al 自身化学反应热, 在堆焊层中自生成 Ni₃Al 基体材料, 并促使碳化物与 Ni₃Al 材料的冶金复合, 从而形成 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料.

在 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料堆焊层中切取尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的试样, 试样上表面距 Q235 钢基材 8 mm. 取 5 个试样在 1000 °C 分别经 5, 10, 100, 200 和 300 h 时效, 随后空冷. 另取试样与铸造 Ni₃Al(Ni-24Al-0.1B, 原子分数, %) 合金试样在大气环境中进行 1000 °C 的对比氧化实验, 两种材料全部试样经抛光处理后放入氧化铝坩锅中进行 1000 °C 的氧化实验, 坩锅事先经 1200 °C 预烧以保证其在氧化实验过程中保持恒重. 分别对氧化 25, 50, 75 和 100 h 后的试样称重, 并取 3 个试样的平均值计算其氧化速率. 测试时效前、后试样的室温硬度, 采用型号为 D/max 2200 PC 的自动 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样的相组成; 利用扫描电镜 (SEM) 观察时效前后试样的微观组织、氧化试样表面与剖面微观组织形貌, 并进行能谱 (EDS) 分析.

2 实验结果与讨论

2.1 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料的相稳定性

焊层时效前、后相组成的 XRD 分析和微观组织分别见图 1 和图 2. 由图 1 可知, 经 1000 °C / 200 h 时效

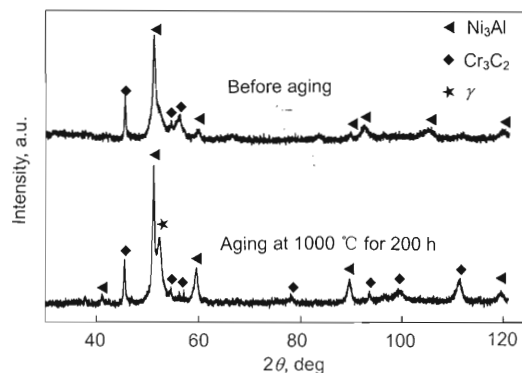
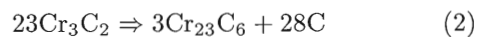
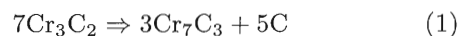


图 1 1000 °C 时效前、后 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the Cr₃C₂/Ni₃Al composite before and after aging at 1000 °C for 200 h

后, Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料中的碳化物类型保持不变, 但出现了明显的 γ 相衍射峰. 图 2 显示, 时效前、后复合材料中 Cr₃C₂ (黑色条块状相) 尺寸 (10—20 μm) 和形貌未发生明显变化, 但基体相则有明显变化. 时效前基体中 γ 相 (白色条状相) 含量很少, 但时效后 γ 相含量有所增加. Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料 1000 °C 时效 0, 5, 10, 100, 200 和 300 h 的室温硬度 HRC 分别为 52.16, 56.18, 55.4, 57.7, 55.5 和 56.5. 由此可见, 经 1000 °C 时效后 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料的室温硬度有所升高, 但提高幅度与时效时间关系不大.

在堆焊过程当中, Ni 和 Al 之间发生了化学反应: 3Ni+Al=Ni₃Al. 该反应是一个强烈的放热反应, 反应热 (151.0 kJ/mol) 使熔池温度瞬间上升, 同时对熔池起到强烈的搅拌作用, 促使碳化物在熔池中均匀分布. 另外, 在氩弧物理热和镍铝化学反应热的作用下, 熔点较低的 Cr₃C₂ (1890 °C) 颗粒发生溶化分解, 得到游离的 [Cr] 和 [C], 除少量的 [Cr] 和 [C] 固溶于 Ni₃Al 基体 (EDS 表明, 分别有 3.39% 的 Cr 和 0.26% 的 C 固溶于 Ni₃Al 基体中) 外, 大多在冷却过程中以 Cr₃C₂ 形式析出, 由于焊层冷却速率快, Cr₃C₂ 来不及长大而以小尺寸析出.

从图 2 实验结果可知, 复合材料中的 Cr₃C₂ 在高温时效过程中未发生退化. 稳定的 C 和 Cr 的化合物有 3 种: Cr₃C₂, Cr₇C₃ 和 Cr₂₃C₆. Cr₃C₂ 可能发生的退化反应可粗略地表达为



Cr₃C₂ 要发生退化反应必然伴随着 C 的析出, 而析出 C 的存在形式无非有两种: 一是 C 以单质石墨的形式析出; 二是 C 与体系中其它合金元素化合生成新的碳化物. 根据 C-Cr 相图可知, 当 C<40% (原子分数) 时, C 不可能以石墨单质析出. 本体系中 C 的浓度未达到 40%, 所以 C 不可能以单质石墨形式析出. 本体系中, 除 Cr

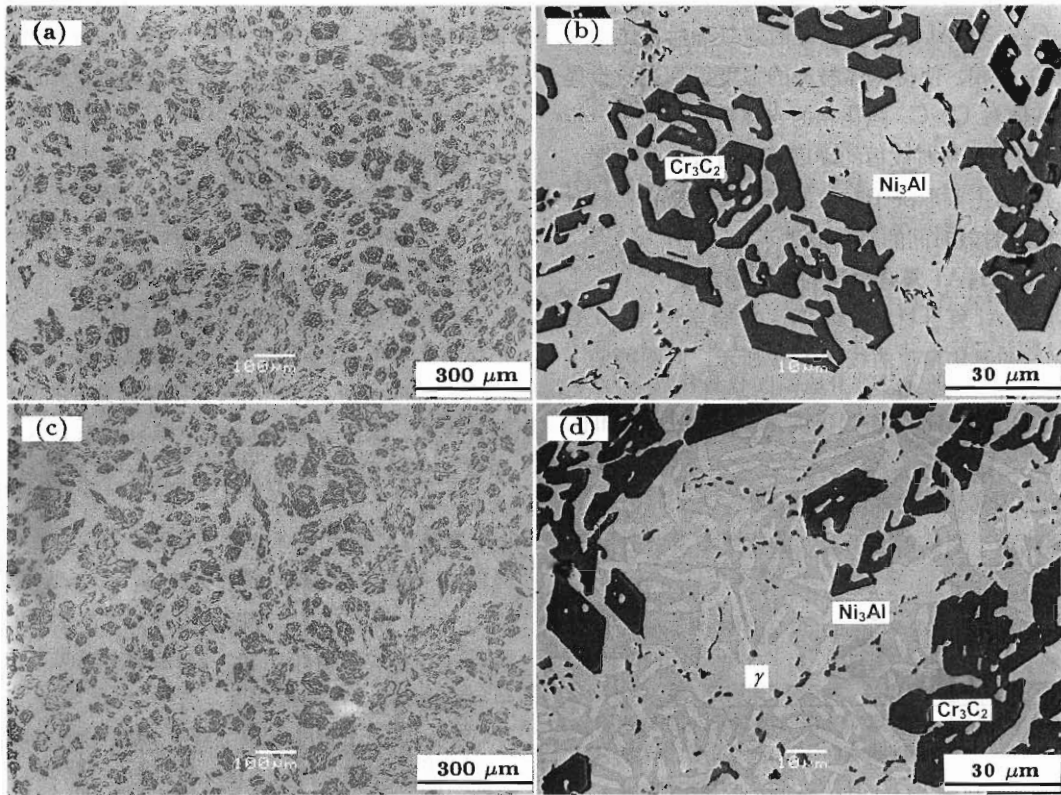


图 2 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料时效前、后的微观组织

Fig.2 SEM images of Cr₃C₂/Ni₃Al composite before (a, b) and after (c, d) aging at 1000 °C for 200 h, in Fig.2d, shallow grey-striped γ phases precipitated in Ni₃Al matrix

外, 还有两种合金元素 Ni 和 Al 可能与 C 生成碳化物. 从碳化物生成自由能 (见图 3) 分析可知, 1000 °C 时, Ni₃C 的生成能远高于 Cr₃C₂, 所以不可能析出该碳化物; Al₄C₃ 的生成能尽管略低于 Cr₃C₂, 但要析出 Al₄C₃ 须从 Ni₃Al 中置换出 Al 元素, 而 Al₄C₃ 的生成能远高于 Ni₃Al, 这个置换反应是不可能发生的, 所以, 也不可能析出 Al₄C₃. 综上所述, Cr₃C₂ 在本研究的复合材料体系中不可能发生退化.

Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料经时效处理后基体发生明显变化, 主要表现为 γ 相含量增加. 分析其原因认为, 尽管在焊丝中 Ni 和 Al 含量按 Ni₃Al 化学计量比配入, 但在氩弧焊堆焊过程中, 部分 Al 发生氧化烧损. 化学分析表明, 在焊层复合材料基体中 Ni 和 Al 元素的原子比为: Ni : Al=77.3 : 22.7. 从 Ni-Al 二元相图 [12] 可以看出, Ni₃Al 单相区非常窄, Al 元素的烧损导致焊层复合材料基体成分已经落入 Ni₃Al(γ')+Ni(γ) 两相区, 但由于焊接过程中凝固冷却速率非常快, γ 相来不及析出, 所以在焊层中只出现了少量的 γ 相, 因为该相含量太少而在 XRD 分析时由于精度问题未能分析出. 根据 γ'+γ 两相区特征和杠杆定律可知, 当该两相基体合金加热到某一高温区, 将随温度升高而重新析出 γ 相, γ 相的析出量将随加热温度的增加而增加, 在随后的冷却过程

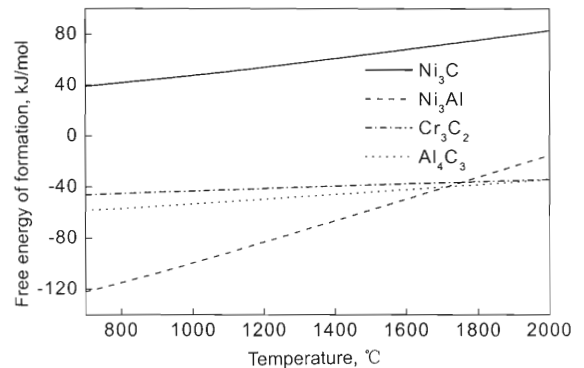


图 3 研究的体系中各碳化物自由能 - 温度关系曲线

Fig.3 Free energies of formation vs temperature for the phases in the studied system

中如果冷速较慢则 γ 相有可能重新回溶, 如果冷速较快则这些处于过饱和状态的 γ 相将会被保留下来. 由于空冷的速率较快, 促使更多的 γ 相来不及回溶而被保留下来, 表现为经高温时效处理后复合材料基体中析出 γ 相. γ 相的析出对复合材料基体的力学性能有较大的影响, 研究表明, 当在 Ni₃Al 金属间化合物中分布弥散的比基体软的 γ 相时, 由于运动位错与析出相之间存在引力型相互作用, 合金的室温和高温强度都得到了提高 [12]. 所以大多数工业用 Ni₃Al 基合金都设计为 γ'+γ 两相合金,

其中 γ 相含量 (体积分数) 大多控制在 5%—15%。本研究中, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料经时效处理后基体中因析出一定量的 γ 相, 使得基体材料的强度得到进一步提高, 从而使基体对 Cr_3C_2 强化相的支撑作用得到进一步提高, 表现为复合材料时效后的硬度高于时效前的硬度。由于 γ 相的析出主要取决于时效温度, 所以复合材料时效后的硬度值随时效时间的延长波动不大。

2.2 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料的化学稳定性

$\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料与纯 Ni_3Al 合金经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后的氧化增重曲线如图 4 所示。由图可见,

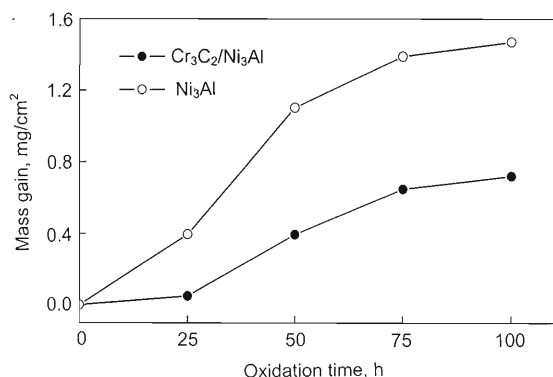


图 4 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料与 Ni_3Al 合金 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化曲线

Fig.4 Oxidation curves of $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ composite and Ni_3Al at $1000\text{ }^\circ\text{C}$

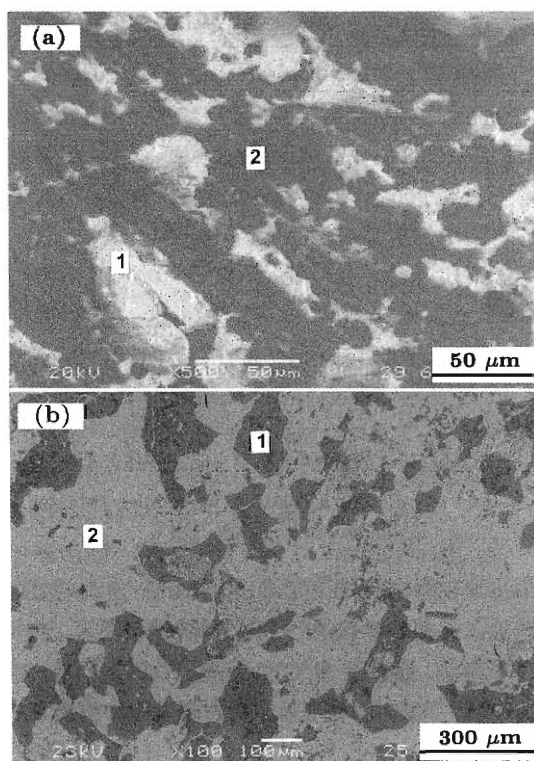


图 5 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料与 Ni_3Al 合金 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后试样表面氧化膜的微观形貌

Fig.5 SEM morphologies of surface of specimens exposed to air at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h

(a) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ (b) Ni_3Al alloy

经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 与 Ni_3Al 合金的氧化速率分别为 0.072 和 $0.147\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。这表明 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料的高温抗氧化性能明显优于 Ni_3Al 合金。两种材料经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后试样表面微观形貌见图 5, 结合 XRD (见图 6) 和 EDS 分析 (见表 1) 可知, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料表面氧化物主要为 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 尖晶石型氧化物。 Ni_3Al 合金表面氧化膜以 NiO 为主, 兼有少量 NiAl_2O_4 。

分析 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后试样剖面氧化膜 (见图 7) 表明, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 材料试样表面形成致密、完好且与基体结合良好的氧化膜, 无内氧化发生, 试样表层的 Cr_3C_2 颗粒未先于 Ni_3Al 基体发生氧化分解, 表现出与 Ni_3Al 基体良好的抗氧化协同性。

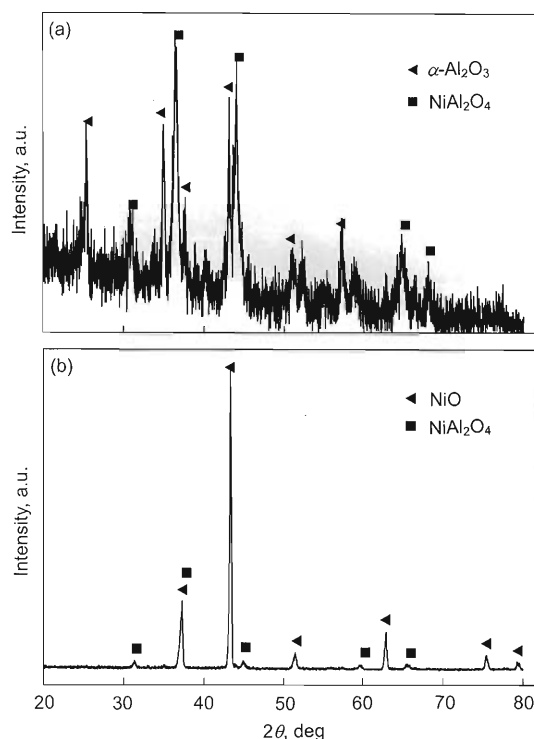


图 6 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料与 Ni_3Al 合金 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后试样表面氧化膜的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of oxides on the surface of specimens exposed to air at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h

(a) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ (b) Ni_3Al alloy

表 1 两种材料 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /100 h 氧化后试样表面氧化产物能谱分析

Table 1 EDS of oxides of two materials exposed to air at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h

		(atomic fraction, %)			
Material	Region in Fig.5	O	Al	Cr	Ni
$\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$	1	47.87	26.36	5.39	20.38
	2	46.04	40.43	9.45	2.08
Ni_3Al	1	43.39	38.60	-	18.01
	2	34.91	-	-	64.41

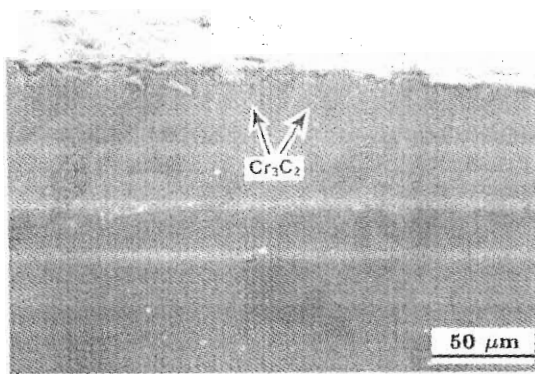
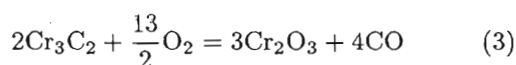


图7 Cr₃C₂/Ni₃Al 试样经 1000 °C /100 h 氧化后的剖面像

Fig.7 SEM image of cross-section of Cr₃C₂/Ni₃Al specimen exposed to air at 1000 °C for 100 h

对于纯 Ni₃Al 合金而言,氧化初期表层 Al 元素发生选择氧化形成 Al₂O₃ 膜,随时间 Al 的氧化消耗,表层的 Al 贫化,其含量不足以形成连续的 Al₂O₃ 膜,又因为 Al 在 Ni₃Al 中的扩散系数较低,内部 Al 原子不能及时向外部扩散补充,结果由于 Ni 含量多和扩散快,促使表层形成大量 NiO,并随时间的增长,发生 NiO+Al₂O₃→NiAl₂O₄ 反应,最终在合金表面形成 NiO 为主、兼有少量 NiAl₂O₄ 的混合氧化膜。因此, Ni-Al 系合金中的 Al 含量对 Al₂O₃ 膜层的形成有重要影响, Al 量足够,能形成单一完整的 Al₂O₃ 膜层,起到很好的保护作用; Al 量不足,只能形成以 NiO 为主的混合氧化物膜层。Giggins 等^[13]发现在镍铝系合金中,当 Al 含量(质量分数)超过 15% 时,表面能形成单一完整的 Al₂O₃ 膜。而在该合金体系中加入 Cr 可以降低形成 Al₂O₃ 膜的 Al 量临界值(如加入 8%Cr 可以使 Al 量临界值降至 5%)。其它研究^[14,15]也表明,在 Ni₃Al 合金中添加适量的 Cr 可以促进 Al₂O₃ 的形成,进而改善合金的抗氧化性能。在本研究的 Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料中, Cr₃C₂ 在焊接过程中发生溶解再析出行为,结果使得部分溶解的 Cr 固溶于 Ni₃Al 基体中,复合材料实际的基体合金变为 Ni₃Al+4.6%Cr,而 Cr 的添加使得该基体合金表面形成 Al₂O₃ 膜层的 Al 量降低,从而促进了 Al₂O₃ 保护层的形成,显著改善了复合材料的抗氧化性能。

对于 Cr₃C₂ 而言,在高温下发生氧化时,会生成气体氧化物(CO)以及金属氧化物(Cr₂O₃),其氧化反应可用下式表示为:



本文实验温度下,并未发现 Cr₂O₃ 相出现,所以 Cr₃C₂ 并未发生明显氧化。Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料表面形成的氧化膜均为 Ni₃Al 基体的氧化产物。分析认为,在本实验条件下, Ni₃Al 基体优先发生氧化,表面快速形成 Al₂O₃+NiAl₂O₄ 氧化膜,该氧化膜的体积大于 Ni₃Al 基

体合金,很好地覆盖在复合材料表面,阻止了氧向复合材料中的扩散,保护了复合材料发生进一步氧化。

3 结论

(1) 经 1000 °C 长期时效后, Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料中的碳化物强化相保持稳定,而基体中则析出一定量的 γ 相,从而进一步提高了基体的强度,使得复合材料焊层的硬度比时效前更高。

(2) Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料具有优良的高温抗氧化性能,其 1000 °C 时的氧化速率仅为纯 Ni₃Al 合金的 1/2, Cr₃C₂ 具有良好的高温化学稳定性并与 Ni₃Al 基体有良好的氧化协同性,从而可以得到基体有力支撑以发挥抵抗磨损的作用。

(3) Cr₃C₂/Ni₃Al 复合材料在 1000 °C 具有优良的相稳定性和化学稳定性,适于在该温度下长期服役。

参考文献

- [1] Zhang D, Shan J G, Chen W Z, Ren J L. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 483
(张迪, 单际国, 陈武柱, 任家烈. 金属学报, 2004; 40: 483)
- [2] La P Q, Xue Q J, Liu W M, Yang S R. *Wear*, 2000; 240:1
- [3] Wang E Z, Xu Y P, Bao C G, Xing J D. *Acta Mater Compos Sin*, 2004; 21(1): 56
(王恩泽, 徐雁平, 鲍崇高, 邢建东. 复合材料学报, 2004; 21(1): 56)
- [4] Dogan Ö N, Hawk J A, Tylczak J H, Wilson R D, Govier R D. *Wear*, 1999; 225-229: 758
- [5] Degnan C C, Shipway P H, Wood J V. *Wear*, 2001; 251: 1444
- [6] Colaco R, Vilar R. *Wear*, 2003; 255: 643
- [7] Compilatory Group of Machine-Producing Technology and Material. *Handbook of Machine-Producing Technology and Material (Second Part)*. Beijing: China Machine Press, 1993: 674
(机械制造工艺材料技术编写组. 机械制造工艺材料技术手册(下册). 北京: 机械工业出版社, 1993: 674)
- [8] Li S P, Feng D, Luo H L, Zhang X E, Cao X. *J Iron Steel Res Int*, 2006; 13(5): 37
- [9] Wu W Z. *PhD Dissertation*, Xi'an Jiaotong University, 1996
(武文忠. 西安交通大学博士学位论文, 1996)
- [10] Xing J D, Gao Y M, Wang E Z, Bao C G. *Tribology*, 2001; 21: 340
(邢建东, 高义民, 王恩泽, 鲍崇高. 摩擦学学报, 2001; 21: 340)
- [11] Hans B, Stefan K. *Wear*, 1999; 225-229: 154
- [12] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L, Guo J T, Wan X J, Feng D. *Structural Intermetallics*. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 313
(张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯涤. 金属间化合物结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2001: 313)
- [13] Giggins C S, Pettit F S. *J Electrochem Soc*, 1971; 118: 1782
- [14] Perez P, Ruiz-Chica J, Garces G, Adeva P. *Mater Sci Forum*, 2003; 426-432: 1909
- [15] Klöwer J, Brill U, Heubner U. *Intermetallics*, 1999; 7: 1183