

VPLIV POGOJEV STRJEVANJA NA MIKROSTRUKTURO ZLITIN IN KOMPOZITOV S SESTAVO AlSi17Cu5

INFLUENCE OF SOLIDIFICATION CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE OF Al 17wt.%Si 5wt.%Cu ALLOYS AND COMPOSITES

Gorazd Lojen, Ivan Anžel, Alojz Križman

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija
gorazd.lojen@uni-mb.si

Prejem rokopisa - received: 2000-09-15; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-10-27

Mikrostrukture zlitin v litem stanju so, razen od kemijske sestave, odvisne od procesnih parametrov, ki opredeljujejo razmere pri strjevanju. Najvplivnejša sta hitrost ohlajanja in gibanje taline med strjevanjem.

Klasični postopki litja dopuščajo le relativno majhen vpliv na hitrost ohlajanja, saj je le-ta okvirno določena že z izbiro postopka (litje v pesek, litje v kokile, tlačno litje...). Gibanje taline je omejeno na vrtnčenje, ki je posledica ulivanja v formo. V večini primerov je kratkotrajno in prešibko, da bi imelo večji vpliv na mikrostrukturo.

Večina postopkov priprave materialov za predelavo v delno staljenem stanju temelji na intenzivnem gibanju taline med strjevanjem, ki omogoča razvoj nedendritne, globulitne morfologije primarnih trdnih faz. Pri teh postopkih je mogoče variirati dva procesna parametra: hitrost ohlajanja in hitrost mešanja. Kljub temu so faze v materialu in zaporedje njihove kristalizacije še vedno skladne s faznim diagramom in s sestavo zlitine. Izbrani hitrosti ohlajanja in mešanja opredelujeta podobne pogoje nukleacije in rasti za vse faze, ki kristalizirajo iz taline med mešanjem.

Bistveno različne pogoje za nukleacijo in rast delcev posameznih faz v materialih je mogoče izbirati le, če material izdelamo kot kompozit. S postopkom sinteze delno staljenih mešanic je mogoče izdelati materiale, ki vsebujejo več primarnih faz, pri čemer lahko delcem vsake od teh faz predpišemo drugačno obliko in velikost.

V tem prispevku obravnavamo mikrostrukture različnih materialov s povprečno kemijsko sestavo AlSi17Cu5: mikrostrukture različno hitro (brez mešanja) strjenih zlitin, zlitine, strjene med mešanjem, in kompozitov, izdelanih s sintezo delno staljenih mešanic.

Ključne besede: vpliv procesnih parametrov na morfologijo primarnih faz, hitrost ohlajanja, mešanje v delno staljenem stanju, kompoziti s kovinsko matico, delno staljene mešanice, večfazne mešanice, sinteza delno staljenih mešanic

The microstructures of as-cast alloys depend not only on their chemical composition, they are also strongly affected by process parameters that determine the solidification conditions. The most important of these are the cooling rate and the melt motion during solidification.

Traditional casting methods only allow for small variations in the cooling rate, which is more or less determined by the choice of casting method (sand casting, gravity casting in permanent moulds, pressure die casting...). Motion during the solidification is limited to the circulation caused by pouring the melt into the mould. In most cases it is of short duration and too weak to affect the microstructure significantly.

The majority of techniques for producing materials with a non-dendritic microstructure (required for thixo casting, thixo forging...) are based on intensive circulation (stirring) during solidification. These techniques afford control of two important production parameters: cooling rate and stirring speed. Nevertheless, the crystallisation sequence and the phases present in the materials are still determined by alloy phase diagrams and chemical composition. The chosen cooling rate and stirring speed result in similar nucleation and growth conditions for all phases crystallizing in the stirred melt.

Totally different nucleation and growth conditions for different phases can only be assured if the material is made as a composite. By the "synthesis of semi-solid mixtures" it is possible to manufacture materials containing several primary phases of the corresponding phase diagram. In addition, this production technique enables the individual control of particle size and morphology for each primary phase in the composite.

In this paper, microstructures of several Al 17wt.%Si 5wt.%Cu materials are discussed: three samples were solidified under different cooling rates without forced convection, one was stirred in the semi-solid state and two are composites made by the "synthesis of semi-solid mixtures".

Keywords: influence of process parameters on primary phase morphology, cooling rate, stirring in semi-solid state, metal-matrix composites, semi-solid mixtures, multiphase mixtures, synthesis of semi-solid mixtures

1 UVOD

Mikrostrukture zlitin v litem stanju so, razen od kemijske sestave, odvisne od procesnih parametrov, ki vplivajo na razmere pri strjevanju.

Pri klasičnih postopkih litja (litje v pesek, gravitacijsko litje v kokile, tlačno litje, kontinuirno litje...) so možnosti variacij vplivnih procesnih parametrov najbolj omejene. Edini variabilni parameter je hitrost ohlajanja med strjevanjem, pa še ta je okvirno določena že z izbiro

postopka litja, konstrukcijo forme in ulitka. Kasneje so mogoče le še manjše spremembe hitrosti ohlajanja s primerno izbiro časa livnega cikla, regulacijo delovanja sistemov za ogrevanje in hlajenje form in (pri kontinuirnem litju) s spreminjanjem hitrosti litja. Na gibanje taline med strjevanjem praktično ni mogoče vplivati. Odvisno je od hitrosti taline na vstopu v livno votlino ter od geometrije in časa strjevanja ulitka. V vseh primerih je šibko in kratkotrajno in ne more preprečiti dendritnega strjevanja. Mikrostrukture ulitkov, ulitih po klasičnih

postopkih, se tako razlikujejo predvsem po velikosti in orientaciji dendritnih kristalnih zrn. Razlike so (pri enaki sestavi zlitine) skoraj izključno posledica različnih hitrosti ohlajanja.

Zlitine, namenjene predelavi v delno staljenem stanju (tikso-litje, tikso-kovanje...), morajo biti v delno staljenem stanju gnetljive. Take pa so le, če je morfologija trdnih faz nedendritna. Zato večina postopkov priprave takšnih zlitin temelji na intenzivnem mešanju med strjevanjem. Hiter tok taline povzroča mehanske obremenitve rastočih kristalov ter konvekcijski transport snovi in toplote, kar omogoča razvoj nedendritne oz. globulitne morfologije delcev trdnih faz. Mešanje v intervalu med likvidusom in solidusom poveča število variabilnih procesnih parametrov, ki vplivajo na razvoj mikrostrukture: razen hitrosti ohlajanja je mogoče izbirati tudi hitrost in čas mešanja. Kljub mešanju pa so število, vrste in zaporedje kristalizacije faz v materialu še vedno skladni s sestavo in faznim diagramom. Izbrana hitrost ohlajanja in mešanja opredeljujeta podobne pogoje za nukleacijo in rast za vse tiste faze, ki kristalizirajo iz taline med mešanjem.

Različni postopki izdelave kompozitov še dodatno razširijo možnosti načrtovanja mikrostrukture. Kompoziti praviloma vsebujejo faze, ki so po svoji obliki in velikosti neodvisne ena od druge, po sestavi in/ali deležu pa niso v skladu z zakonitostmi faznega sistema komponent kompozita. Zato večine postopkov izdelave kompozitov ne moremo primerjati z ulivanjem kovinskih zlitin. Primerljivi so le tisti, ki omogočajo izdelavo materialov enakih povprečnih kemijskih sestav kot različni postopki ulivanja. Eden takšnih postopkov je izdelava kompozitov s sintezo delno staljenih mešanic. Pri tem postopku izdelamo kompozit iz dveh ali več delno staljenih osnovnih gnetljivih mešanic.

1.1 Izdelava kompozitov s sintezo delno staljenih mešanic

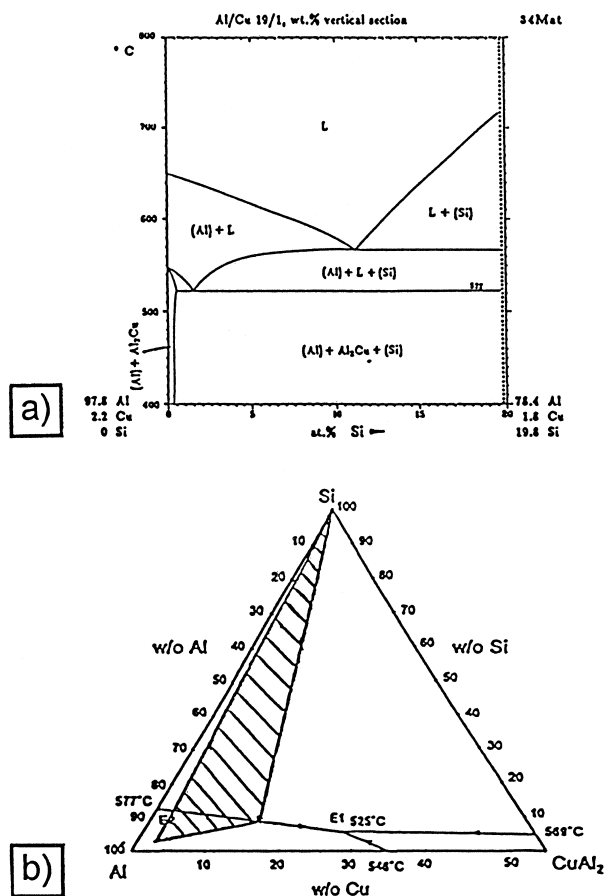
Izdelava z delci utrjenih kompozitov s kovinsko osnovo s sintezo delno staljenih mešanic je obširneje predstavljena v ¹ in ². Po tem postopku izdelamo kompozit iz dveh ali več osnovnih delno staljenih, ločeno pripravljenih mešanic, od katerih vsaka vsebuje trdne delce svoje primarne faze. Če sestave in količine osnovnih delno staljenih mešanic izberemo tako, da leži pri temperaturi sinteze povprečna kemijska sestava kompozita v prostoru večfaznega ravnotežja L + trdne faze, v katerem so obstojne vse trdne faze, ki jih vsebuje kompozitna mešanica, le-te ni potrebno hitro strditi neposredno po sintezi in je zato primerna za nadaljnjo predelavo v delno staljenem stanju. Primer faznega diagrama z večfaznim prostorom L + dve trdni fazi prikazuje **slika 1**.

Nekateri avtorji predlagajo postopke izdelave kompozitov s pretaljevanjem ene same zlitine z večfaznim ravnotežjem (L + dve ali več trdnih faz)^{3,4}. Ob upoštevanju nedvomnih prednosti takšnih postopkov se seveda

postavlja vprašanje o smislu izdelave kompozitov iz dveh ali več ločeno pripravljenih delno staljenih mešanic, če vendar zadostuje že ena sama večkomponentna zlitina ustrezne sestave. Kljub temu je izdelava kompozitov s sintezo delno staljenih mešanic pogosto smiselna.

Če pretalimo eno samo zlitino sestave M_k , v kateri se med ohlajanjem iz taline že nad solidusom izloča več trdnih faz, delci vseh teh trdnih faz nukleirajo in rastejo v podobnih razmerah (hitrostih ohlajanja, podhladitvah in hitrostih mešanja). Posledica so podobne velikosti in oblike delcev vseh faz, ki se iz taline izločajo med mešanjem.

S sintezo delno staljenih mešanic pa lahko izdelamo material sestave M_k kot kompozit tako, da mehansko pomešamo dve ali več delno staljenih osnovnih mešanic ($M_k = \sum M_i$; $i = 1, 2, 3, \dots$). V izhodnih mešanicah M_i kristalizirajo kot primarne tiste trdne faze, ki so kot trdni delci v talini obstojne pri večfaznem ravnotežju v sistemu kompozita M_k . Ker osnovne mešanice pripravimo ločeno eno od druge, lahko za vsako primarno trdno fazo izberemo drugačne pogoje (hitrost ohlajanja,



Slika 1: Trifazni prostor z dvema trdnima fazama in talino v faznem diagramu Al - Si - Cu a) Vertikalni prerez pri masnem razmerju Al:Cu =19:1;¹⁹ b) Izotermni prerez pri 550 °C; trifazni prostor je šrafiran³
Figure 1: Three-phase area with two solid and one liquid phase in the Al - Si - Cu phase system a) Vertical cut at Al:Cu = 19:1 weight %;¹⁹ b) Isothermal cut at 550 °C; three-phase area is hatched³

čas in hitrost mešanja) nukleacije in rasti. Tako imamo možnost, da delcem različnih trdnih primarnih faz "predpišemo" različne velikosti in oblike. Seveda moramo za uspešno načrtovanje mikrostruktur nujno poznati mehanizme razvoja nedendritne morfologije trdnih faz ter vplive posameznih procesnih parametrov na obliko in velikost delcev.

1.2 Lastnosti delno staljenih mešanic, primernih za sintezo kompozita

Osnovne delno staljene mešanice (zlitine) za izdelavo kompozitov s sintezo delno staljenih mešanic morajo imeti podobne lastnosti kot zlitine za predelavo v delno staljenem stanju (tikso-litje, tikso-kovanje):

- dovolj velik delež trdne faze pri temperaturi sinteze in
- nedendritno morfologijo delcev trdnih faz.

Premajhni deleži trdnih faz v osnovnih mešanicah zmanjšajo, lahko pa tudi povsem izničijo prednosti postopka. Z manjšanjem deleža primarnih trdnih faz v kompozitni mešanici se namreč povečuje vpliv razmer pri ohlajanju kompozitne mešanice na mikrostrukturo kompozita, pomen procesnih parametrov pri pripravi osnovnih mešanic pa se zmanjšuje.

Sinteza kompozita iz zlitin z relativno velikimi deleži trdnih faz je mogoča le, če je morfologija delcev trdnih faz nedendritna (bolj ali manj globulitna). Če je morfologija trdnih faz dendritna, so dendriti povezani v mrežo in materiali se vedejo kot trdna telesa. Materialov v takšnem stanju ni mogoče gnesti, tj. preoblikovati ali pomešati med seboj, ker bi pri tem prišlo do ločevanja trdnih faz od taline (kot pri stiskanju mokre gobe). Čeprav se tudi zlitine z globulitno morfologijo in deleži trdnih faz vsaj 0,4 do 0,5 obnašajo v mirovanju kot trdno telo, pa jih lahko preoblikujemo ali mešamo. Zaradi njihovih tiksotropnih* lastnosti je mogoče z gnetenjem močno zmanjšati njihovo viskoznost, tudi pod 1 Pa.s (lahko olje!)⁵. Potrebno strižno deformacijo pri izdelavi kompozitov dosežemo z mešanjem.

1.3 Priprava delno staljenih zlitin z nedendritno morfologijo trdnih faz

Poznamo precej različnih postopkov priprave materialov z nedendritno morfologijo primarnih faz. Danes najbolj uveljavljeni postopki temeljijo na mešanju

taline med ohlajanjem. Mešanje je lahko mehansko, z mešali različnih oblik, z lopaticami ali brez njih⁶⁻¹¹, ali elektromagnetno. Za eksperimentalno delo z manjšimi količinami materialov so zaradi velike učinkovitosti, preprostosti in nizke cene najprimernejša mehanska mešala. V industrijski proizvodnji so najbolj razširjena elektromagnetna mešala, kombinirana z napravami za kontinuirno litje.

1.4 Mehanizmi razvoja nedendritne morfologije primarnih trdnih faz in vplivni procesni parametri

Globulitna morfologija delcev primarnih trdnih faz v delno staljenih zlitinah, ki se strjujejo med mešanjem, je posledica fragmentacije, aglomeracije in sferoidizacije delcev. Na končno velikost in obliko delcev primarnih trdnih faz vplivajo isti parametri kot na delovanje mehanizmov fragmentacije in sferoidizacije, torej izbrana sestava zlitine, hitrost ohlajanja, hitrost mešanja in čas morebitnega izotermnega mešanja.

1.4.1 Mehanizmi razvoja nedendritne morfologije primarnih trdnih faz v delno staljenih mešanicah

Po literaturi^{5-7,9,12-15} je mogoče o mehanizmih fragmentacije, aglomeracije in sferoidizacije na kratko povzeti:

V mešanicah z deleži trdnih faz do 0,5 je dominantni mehanizem fragmentacije delcev duktilnih trdnih faz (npr. α_{Al}) pretaljevanje po velikokotnih mejah. Rastoči dendriti so prvotno monokristali. Turbulentni tok taline in medsebojna trčenja dendritov povzročijo upogib dendritnih vej. Pri tem nastane v kristalu veliko število dislokacij, akumulirana deformacijska energija pa sproži popravo in rekristalizacijo. Razlika orientacij kristalnih mrež pri rekristalizaciji nastalih zrn je približno enaka upogibnemu kotu dendritne veje. Energija kristalnih mej je večja, če je razlika pri orientaciji kristalnih mrež sosednjih zrn večja. Če je dovolj velika (pri α_{Al} je meja približno 20°), je energija kristalne meje že večja od vsote energij dveh mej zrno/talina. Posledica je penetracija taline v takšno kristalno mejo, in v kratkem času je upognjena dendritna veja ločena od matičnega dendrita.

Pri deležih trdnih faz nad 0,5 postane dominantni mehanizem fragmentacije neposredno trganje dendritnih vej.

* Zlitine z nedendritno oz. globulitno morfologijo trdnih faz se v delno staljenem stanju vedejo kot newtonske, splošno gnetljive, časovno odvisne tekočine. V mirovanju imajo lastnosti elastičnega trdnega telesa, ker so delci trdnih faz povezani v prostorsko mrežo. Ko napetost doseže strižno trdnost, se viskoznost materiala izotermno spreminja v odvisnosti od časa trajanja gnetenja in od strižne hitrosti. Zmanjševanje viskoznosti je posledica strukturnih sprememb v materialu. Strižne sile povzročijo najprej razpad prostorske mreže trdne faze, v nadaljevanju pa še aktiviranje mehanizmov fragmentacije posameznih delcev; relativno medsebojno gibanje delcev povečuje tudi pogostost aglomeracije. Pri konstantnih strižnih hitrostih se viskoznost s časom nelinearno zmanjšuje vse dotlej, dokler se ne ustali pri neki končni vrednosti. Pri višjih strižnih hitrostih se viskoznost zmanjšuje hitreje in se ustali pri nižjih vrednostih. Proces je, če zanemarimo ogrobitve (zorenje), fragmentacijo in aglomeracijo delcev, reverzibilen. V mirovanju se ponovno vzpostavijo adhezijske vezi med trdnimi delci, in material po nekem času spet dobi lastnosti trdnega telesa. Takšne lastnosti materiala so še najbližje definiciji tiksotropnosti. Pri kratkotrajnem gnetenju z visoko stopnjo deformacije, kakršno se pojavlja pri tlačnem litju (thixocasting, tikso-litje) in kovanju (thixoforging, tikso-kovanje) delno staljenih zlitin, je časovna odvisnost in nelinearnost viskoznosti pogosto težko opazna. Zato nekateri avtorji pripisujejo delno staljenim zlitinam z globulitno morfologijo trdne faze lastnosti Binghamovih fluidov, nekateri pa (kljub določeni strižni trdnosti) psevdoplastične lastnosti.

Edini verjetni mehanizem fragmentacije trdih, krhkih kristalov, kakršni so npr. silicijevi, je, ne glede na njihov delež v delno staljeni mešanici, neposredno drobljenje delcev zaradi medsebojnih trkov in trkov z mešalom.

Aglomeracija (zraščanje) je mogoča, če delca trčita tako, da je razlika pri orientaciji njunih kristalnih mrež na kontaktni ploskvi tako majhna, da je energija meje med njima nižja od vsote energij dveh mej delec/talina. Mešanje močno povečuje pogostost takšnih trčenj.

Vzporedno s fragmentacijo in aglomeracijo delcev poteka sferoidizacija. Najpomembnejši mehanizem sferoidizacije delcev je ogrobitev: močnejše izbočene površine se raztapljajo, raztopljeni atomi pa se nalagajo na termodinamsko stabilnejših, manj izbočenih in konkavnih površinah. Tudi številni majhni fragmenti so termodinamsko nestabilni in se v talini raztapljajo; tako omogočajo nadaljnjo ogrobitev večjih delcev (Gibbs - Thomsonov efekt).

Mešanje zlitin pri evtektičnih temperaturah lahko povzroči ločeno rast evtektičnih faz¹⁶.

1.4.2 Vplivni procesni parametri

Hitrost ohlajanja

Hitrost ohlajanja odločilno vpliva na število in velikost delcev primarnih faz, ki nukleirajo in rastejo v talini. V splošnem velja, da se s povečevanjem hitrosti ohlajanja končna velikost delcev zmanjšuje, njihovo število pa narašča^{9,14}.

Z naraščajočo hitrostjo ohlajanja se vpliv hitrosti mešanja, časa izotermnega mešanja in deleža trdne faze na velikost in obliko delcev manjša¹⁴, vse dokler hitrost ohlajanja ne postane najvplivnejši parameter.

Hitrost mešanja

Vpliv hitrosti mešanja je podoben vplivu hitrosti ohlajanja: s hitrejšim mešanjem dosežemo zmanjšanje velikosti, povečanje števila^{9,11,15,17} in boljše okroglost delcev. Ne glede na hitrost ohlajanja že zelo počasno mešanje zmanjša velikosti delcev primarne trdne faze¹⁴. Z mešanjem je mogoče bistveno bolj učinkovito vplivati na velikost in obliko delcev pri nižjih hitrostih ohlajanja kakor pri višjih.

Čas mešanja med ohlajanjem in čas izotermnega mešanja

Daljši skupni čas mešanja izboljša okroglost delcev primarnih trdnih faz. Podaljšamo ga lahko s počasnejšim ohlajanjem in/ali z izotermnim mešanjem ob koncu reguliranega ohlajanja. Oba ukrepa podaljšujeta čas priprave tiksotropnih zlitin in povzročita znatno povečanje velikosti delcev. Navadno se zanj ne odločimo, ker za nadaljnjo predelavo v delno staljenem stanju zadovoljivo kompaktne in zaobljene delce lahko dobimo z ustrežno hitrostjo mešanja tudi brez podaljševanja časa mešanja. Največkrat začnemo mešanje že nad likvidusom in ga končamo, ko je dosežen želen delež trdne

faze. Čas mešanja je potem avtomatično določen s sestavo zlitine in z izbrano hitrostjo ohlajanja.

Delež trdne faze

Ovrednotenje vpliva deleža trdne faze in vpliva drugih parametrov v povezavi z deležem trdne faze je precej zapleteno, saj deleža trdne faze, ki kristalizira iz taline, ni mogoče spreminjati, ne da bi spremenili temperaturo ali sestavo zlitine.

Povečevanje deleža trdnih delcev je praviloma povezano s povečanjem števila delcev, z manjšanjem razdalj med njimi in z večjo pogostostjo trčenj. Večja pogostost trčenj poveča obseg fragmentacije, krajše razdalje pa pospešujejo ogrobitev delcev. Zato so (ob podobnih časih in hitrostih ohlajanja ter mešanja) delci v mešanicah z večjo vsebnostjo trdnih faz večji in bolj okrogli.

2 IZVEDBA POSKUSOV

V nadaljevanju opisane poskuse je mogoče razdeliti v dve skupini. V prvih treh poskusih smo pretalili eno samo zlitino, sestavljeno iz 68 masnih % aluminija, 17 % silicija in 5 % bakra, in jo ohlajali pod zelo različnimi pogoji. Naš namen je bil pokazati, kako močno vplivata hitrost ohlajanja in prisilna konvekcija (mešanje) med strjevanjem na mehanizme razvoja morfologije in, posledično, na obliko, velikost in porazdelitev delcev posameznih faz v mikrostrukturi. V zadnjih dveh poskusih smo iz delno staljenih osnovnih mešanic sestav AlSi7Cu5 in AlSi40Cu5 izdelali kompozitna materiala s povprečno kemijsko sestavo AlSi17Cu5 enako, kakor so jo imele zlitine pri prvih treh poskusih. Tako smo potrdili, da je mogoče na osnovi poznavanja vplivov procesnih parametrov z načrtnim izborom le-teh izdelati kompozitne materiale, v katerih je tudi v delno staljenem stanju obstojnih več primarnih trdnih faz, pri čemer so oblike in velikosti delcev posameznih trdnih faz medsebojno popolnoma neodvisne.

Poskus 1: Počasi, brez mešanja ohlajena zlitina AlSi17Cu5

Zlitino AlSi17Cu5 smo pretalili v zaščitni atmosferi in ulili v ozko, visoko, debelostensko cilindrično grafitno kokilo, ogreto na 750 °C. Zlitina se je v vroči kokili zelo počasi ohlajala na zraku do sobne temperature, ne da bi jo pri tem mešali.

Poskus 2: Hitro, brez mešanja ohlajena zlitina AlSi17Cu5

Zlitino AlSi17Cu5 smo pretalili in ulili v zaščitni atmosferi v napravi za "melt spinning". Na osnovi debeline trakov, povprečno 70 µm, in za izbrani postopek litja karakteristične povezave hitrosti ohlajanja in debeline traku²⁰, sklepamo, da je bila hitrost ohlajanja nekoliko pod 10⁶ K/s. Mešanje med strjevanjem pri tem postopku ni mogoče.

Poskus 3: Mešanje zlitine AlSi17Cu5 v trifaznem področju Si + α_{Al} + L

Zlitino AlSi17Cu5 smo pretalili v zaščitni atmosferi in prelili v grafitni lonec naprave za mehansko mešanje, ogret na temperaturo 700 °C. V mešalcu se je zlitina med mešanjem s konstantno hitrostjo 400 min⁻¹ počasi ohladila do temperature 555 °C (trifazno področje). Pri tej temperaturi zlitina vsebuje približno 40 % trdnih faz. Mešanje se je nadaljevalo izotermno še 15 minut. Skupni čas mešanja pri temperaturah pod likvidusom se je tako podaljšal na približno 75 minut. Nato smo delno tekočo zlitino prelili v hladno grafitno kokilo, kjer se je strdila.

V območju višjih temperatur je regulacija uporovnega grelnika eksperimentalne naprave zagotavljala konstantno hitrost ohlajanja 5 °C/min. Pri nižjih temperaturah, pod približno 570 °C, ko se je hitrost naravnega** ohlajanja zmanjša pod 5 °C/min, pa je zniževanje temperature sledilo krivulji naravnega ohlajanja. Povprečna hitrost ohlajanja od 560 °C do 555 °C je bila samo še 0,2 °C/min.

Poskus 4: Izdelava kompozita AlSi17Cu5 iz osnovnih mešanic AlSi7Cu5 in AlSi40Cu5, pripravljenih s podobnimi procesnimi parametri

Pripravili smo dve delno tekoči osnovni mešanici. Prvo, AlSi7Cu5, smo pretalili in nato v eksperimentalni napravi med mešanjem ohladili do 555 °C (trifazno področje). Razmere pri mešanju in ohlajanju so bile enake kot pri 3. poskusu: hitrosti mešanja 400 min⁻¹, hitrost ohlajanja pa naravna, vendar največ 5 °C/min. Tako pripravljeno osnovno mešanico M₁, sestavljeno iz globulitov α_{Al} in taline Al - Si - Cu, smo prelili v hladno grafitno kokilo, kjer se je strdila.

Na enak način smo iz zlitine AlSi40Cu5 pripravili drugo osnovno mešanico M₂, v kateri so se iz taline Al - Si - Cu kot primarna trdna faza izločali silicijevi kristali. Razmere pri mešanju in ohlajanju so bile enake kot v poskusu 3, le da smo regulirano ohlajanje prekinili pri temperaturi 585 °C, ko zaradi prevelikega deleža trdne faze v mešanici nadaljnje mešanje v naši eksperimentalni napravi ni bilo več mogoče. Mešanica se je nato strdila v hladni grafitni kokili.

Po ponovnem ogrevanju do delno staljenega stanja smo pri temperaturi 560 °C pomešali ustrezni količini obeh, tako pripravljenih mešanic M₁ in M₂ v kompozitno mešanico M_k s sestavo AlSi17Cu5.

Poskus 5: Izdelava kompozita AlSi17Cu5 iz osnovnih mešanic AlSi7Cu5 in AlSi40Cu5, pripravljenih po različnih procesnih parametrih

Prvo osnovno mešanico, AlSi7Cu5, smo pripravili enako kot pri 4. poskusu. Drugo osnovno mešanico smo pripravili tako, da smo zlitino AlSi40Cu5, ulito po postopku "melt spinning", ponovno ogreli (brez mešanja) do delno tekočega stanja. Tudi pri tem poskusu smo sintezo kompozitne mešanice s sestavo AlSi17Cu5 izvedli pri temperaturi 560 °C.

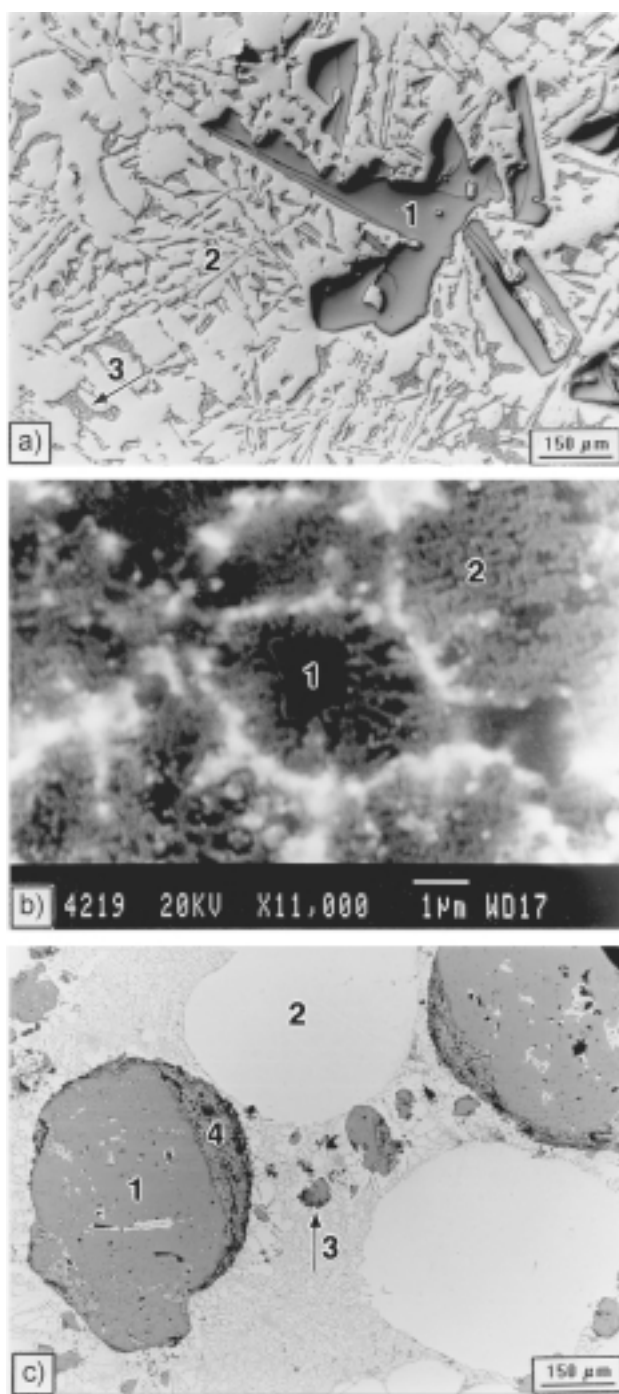
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Slika 2a prikazuje mikrostrukturo počasi, brez mešanja strjene zlitine. Pretaljena zlitina je bila ulita v vročo kokilo, ogreto na 750 °C, kar je približno 90 °C nad likvidusom. S tem smo zanesljivo preprečili podhladitev taline ob stenah kokile in omogočili umiritev tokov taline, ki so posledica ulivanja v kokilo, še preden se je začelo strjevanje. K hitremu umirjanju teh tokov je prispevala tudi visoka, ozka cilindrična kokila (majhna gibajoča se masa taline z veliko površino, na kateri je trenje ob steno kokile). Tako se je strjevala praktično mirujoča talina; naravna konvekcija pa ne zadostuje za pojav fragmentacije in aglomeracije. Debele stene kokile, debelejšje od premera ulitka, so zagotavljale počasno ohlajanje taline z minimalnimi podhladitvami. Strjevanje se je začelo z izločanjem primarnega silicija, pri približno 570 °C se je iz taline začel izločati binarni evtektik α_{Al} + Si, končalo pa s ternarno evtektično reakcijo pri temperaturi 522 °C. Nukleiralo je zelo majhno število delcev primarne trdne faze, ki so lahko dolgo, neovirano rasli. Posledica takšnih razmer pri strjevanju je mikrostruktura z velikimi, značilno fasetirano oblikovanimi primarnimi silicijevimi kristali, binarnim evtektikom α_{Al} + Si z dolgimi, vitkimi silicijevimi iglicami in otočki ternarnega evtektika α_{Al} + Si + Al₂Cu. Opazna je makrosegregacija Si: primarni silicijevi kristali so največji in najpogostejši na obodu prečnega prereza ulitka, proti središču prereza pa se njihova pogostost in velikost zmanjšujeta.

Hitro strjeni trakovi (poskus 2, **slika 2b**) imajo izredno drobnozrnato mikrostrukturo. V spodnjem delu prereza prevladujejo 6 do 7 µm visoka, usmerjena, stebrasta kristalna zrna. Nad njimi so zrna enakoosna in precej različnih velikosti. Povezave med njihovo velikostjo, obliko in oddaljenostjo od površine vodno hlajenega bobna ni opaziti. Nekatera enakoosna zrna vsebujejo v sredini večji silicijev kristal (na **sliki 2b** temno siv, skoraj črn), večina pa veliko enakomerno porazdeljenih majhnih. Koncentracija Cu je največja v svetli fazi na mejah med zrn.

Takšna mikrostruktura dokazuje, da je bil kljub zelo veliki hitrosti ohlajanja potek strjevanja podoben kot pri litju v kokile: ob površini vodno hlajenega bakrenega valja je heterogeno kristalizirala plast usmerjenih zrn, nato pa je v močno podhlajeni talini prišlo do homogene nukleacije in rasti enakoosnih zrn. Struktura usmerjenih in enakoosnih zrn je zelo podobna; oboja vsebujejo

** s pojmom naravno ohlajanje tukaj označujemo takšno ohlajanje sistemov, ki ni regulirano s spreminjanjem parametrov delovanja ogrevalnih in hladilnih naprav med ohlajanjem



Slika 2: a) zlitina AlSi17Cu5, počasi ohlajena v predgreti kokili (1 Primarni Si, 2 Binarni evtektik, 3 Ternarni evtektik), b) zlitina AlSi17Cu5, hitro strjena v napravi za "melt spinning" (1 Primarni Si, 2 Binarni evtektik), c) Zlitina AlSi17Cu5; hitrost ohlajanja do temperature 555 °C največ 5 °C/min, hitrost mešanja med ohlajanjem 400 min⁻¹ (1 Primarni Si, 2 Evtektični α_{Al} , izločen med mešanjem, 3 Evtektični Si, izločen med mešanjem, 4 Binarni evtektik, izločen med mešanjem)

Figure 2: a) AlSi17Cu5 alloy, slowly solidified in a preheated mould (1 Primary Si, 2 Binary eutectic, 3 Ternary eutectic), b) AlSi17Cu5 alloy, rapidly solidified in a melt spinner (1 Primary Si, 2 Binary eutectic), c) AlSi17Cu5 alloy stirred during cooling to 555°C; cooling rate max. 5°C/min, stirring speed 400 min⁻¹ (1 Primary Si, 2 Eutectic α_{Al} crystallized during stirring, 3 Eutectic Si crystallized during stirring, 4 Binary eutectic crystallized during stirring)

enakomerno porazdeljene drobne Si-delce v aluminijevi matici. Zato je mogoče sklepati, da gre za binarni evtektik, drobni, enakomerno porazdeljeni Si kristalčki pa so evtektični silicij. Večji Si-delci, ki jih najdemo v notranjosti nekaterih enakoosnih zrn, so verjetno homogeno kristalizirali v podhlajeni talini kot primarna trdna faza, na njih pa heterogeno binarni evtektik. Ponokod je koncentracija velikih Si-delcev povečana na prehodu s področja usmerjenih zrn na področje enakoosnih. To so verjetno primarni delci, ki jih je strjevalna fronta odtrajala pred seboj.

Med zrni binarnega evtektika se je nazadnje strdila še preostala talina, močno obogatena z bakrom. Ali je pri tem prišlo do evtektičnega razpada taline na α_{Al} , Si in Al_2Cu , z razpoložljivo opremo, ni bilo mogoče ugotoviti.

Pri 3. poskusu smo zlitino AlSi17Cu5 med ohlajanjem iz popolnoma tekočega stanja v delno tekoče mešali. Mikrostrukturo zlitine prikazuje **slika 2c**. Strjevanje se je začelo z izločanjem Si. Primarni silicijevi delci so kompaktni, nekateri so podolgovati, drugi skoraj popolnoma okrogli. Zato lahko sklepamo, da sta bila vpliva fragmentacije in ogrobitve na sferoidizacijo delcev dokaj enakovredna. V prostoru Si + L je bil vpliv fragmentacije zaradi majhnega deleža trdne faze in nizke hitrosti mešanja premajhen, razpoložljiv čas za delovanje mehanizmov ogrobitve pa prekratek, da bi zadostoval za popolno sferoidizacijo vseh primarnih Si-delcev. Po prehodu v trifazni prostor se je iz taline začel izločati binarni evtektik α_{Al} + Si. Del binarnega evtektika je heterogeno kristaliziral na primarnih Si-delcih. Najdemo ga v obliki "pregnetene mejne plasti" predvsem na mestih, kjer je njegova rast povečala okroglost primarnih delcev. Plast je nehomogena in v njej najdemo veliko, ne povsem enakomerno porazdeljenih otočkov ternarnega evtektika in posamezne drobne delce Si. Takšna morfologija je posledica trčenj z drugimi trdnimi delci in turbulentnega toka taline, ki povzročajo deformacije, fragmentacijo in aglomeracijo drobnih fragmentov α_{Al} . Na koničastih koncih podolgovatih primarnih Si-delcev so med mešanjem delujoče strižne sile precej večje kot ob manj izbočenih delih površine in preprečujejo aglomeracijo. Zato na konicah podolgovatih primarnih Si-delcev te plasti praviloma ne najdemo, mnoge bolj okrogle pa popolnoma obdaja taka plast. Večino binarnega evtektika, nastalega med mešanjem, najdemo v obliki samostojnih delcev α_{Al} in Si. Zaradi hitrega konvekcijskega transporta snovi, ki ga omogoča mešanje, je prišlo do ločene rasti evtektičnih faz. Evtektični α_{Al} najdemo v obliki velikih, popolnoma kompaktnih, zelo dobro sferoidiziranih delcev, ki ne vsebujejo lamel silicija ali ternarnega evtektika. V povprečju so nekoliko večji kot delci primarnega silicija, po obliki in sestavi pa enaki kot primarni α_{Al} , kakršen se izoblikuje pri mešanju podevtektičnih zlitin. Velika stopnja okroglosti je posledica fragmentacije s pretaljevanjem po velikokotnih mejah in hitre sferoidizacije fragmentov. Oblika mnogih delcev α_{Al} kaže, da je bila

aglomeracija pomemben mehanizem njihove rasti. Med mešanjem izločeni evtektični silicij ima obliko samostojnih delcev, po obliki zelo podobnih delcem primarnega Si, vendar precej manjših. Tudi na samostojnih delcih evtektičnega silicija najdemo na mestih, kjer le-ta poveča njihovo okroglost, plast binarnega evtektika takšno kot na primarnem siliciju.

V trifaznem prostoru $\text{Si} + \alpha_{\text{Al}} + \text{L}$ med ohlajanjem do $555\text{ }^{\circ}\text{C}$ delež trdnih faz v mešanici naraste na približno 0,4. Kljub temu se ne poveča vpliv fragmentacije na sferoidizacijo primarnih in samostojnih evtektičnih Si-delcev. Pogostost medsebojnih trčenj Si-delcev kljub povečevanju deleža trdnih faz skoraj ne narašča. Delež trdnih faz v mešanici se namreč povečuje predvsem zaradi rasti velikih delcev duktilnega evtektičnega α_{Al} , trčenja z njimi pa niso dovolj silovita, da bi povzročila zlom Si-delcev. Fragmentacija Si s pretaljevanjem po velikokotnih mejah ni mogoča, ker je osnovni pogoj za delovanje tega mehanizma predhodna plastična deformacija delca. Razen tega plast evtektičnega α_{Al} ovira sferoidizacijo z mehanizmi ogrobitve. Zato so mnogi Si-delci precej manj okrogli od delcev med mešanjem nastalega evtektičnega α_{Al} .

Preostanek binarnega evtektika z značilno dendritno morfologijo je nastal po koncu mešanja, ko se je zlitina v mirovanju začela ohlajati pod $555\text{ }^{\circ}\text{C}$. Strjevanje se je končalo s ternarno evtektično reakcijo.

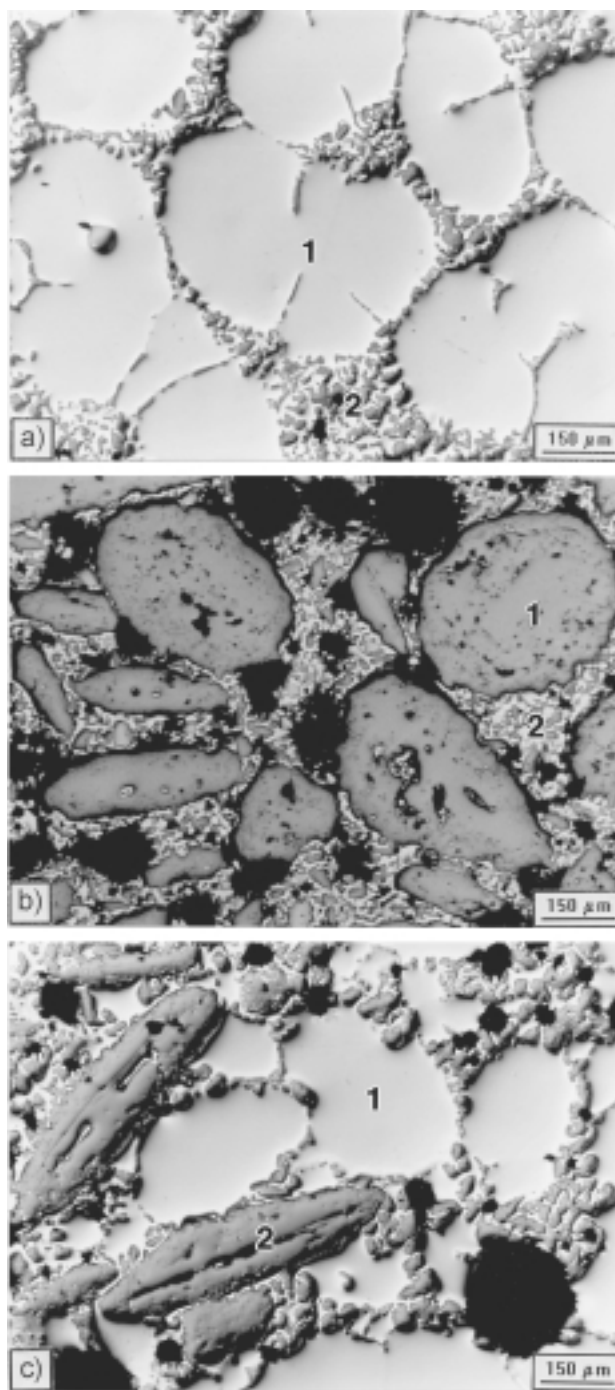
Pogoji za kristalizacijo in rast primarnega Si in evtektičnega α_{Al} so bili zelo podobni, saj sta se obe fazi izločali iz iste taline pri podobni podhladitvi in enaki hitrosti mešanja. Zato nas ne preseneča, da sta tudi velikost in oblika delcev obeh faz podobni.

Pri 4. poskusu je bil kompozit AlSi17Cu5 (slika 3c) izdelan s sintezo delno staljenih, tiksotropnih mešanice, to pomeni, iz dveh delno tekočih osnovnih mešanice.

Prva, AlSi7Cu5 (slika 3a) se je med mešanjem ohlajala s hitrostjo ca. $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mešanje je trajalo približno 40 minut. Na voljo je bilo veliko časa za fragmentacijo, predvsem s pretaljevanjem po velikokotnih mejah v trčenjih deformiranih in rekristaliziranih dendritov α_{Al} . Vzporedno sta potekali aglomeracija in ogrobitve delcev. Tako so zrasli veliki, dobro sferoidizirani delci α_{Al} . Pri temperaturi sinteze je mešanica vsebovala delce primarne trdne faze α_{Al} in nič ali pa zanemarljivo količino binarnega evtektika (trifazni prostor se za zlitino te sestave začne približno pri izbrani temperaturi sinteze $560\text{ }^{\circ}\text{C}$).

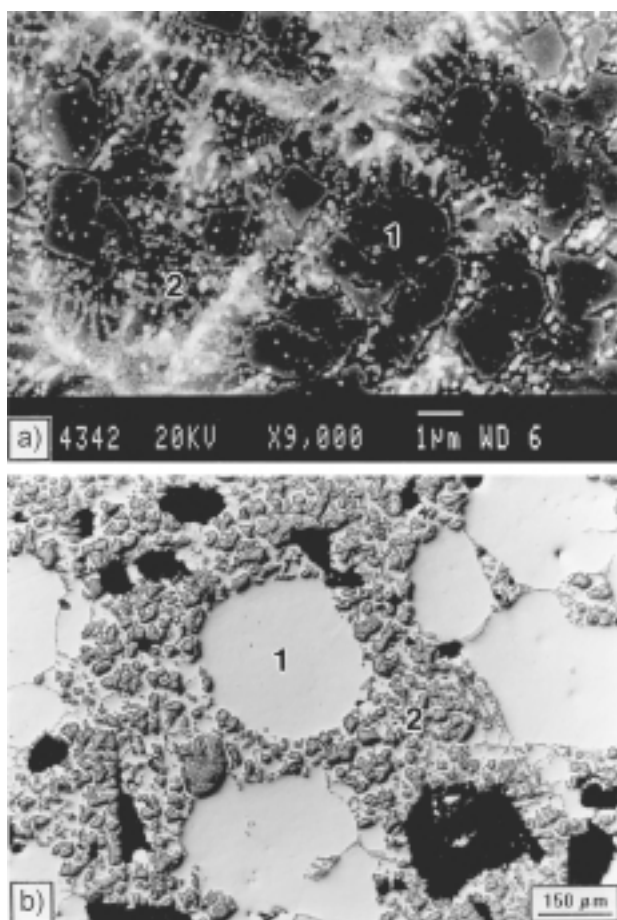
Druga osnovna delno tekoča mešanica sestave AlSi40Cu5 (slika 3b) je bila pri temperaturi sinteze sestavljena iz velikih, zaobljenih, podolgovatih delcev primarnega silicija in taline.

Sestava kompozita "leži" pri temperaturi sinteze $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ v trifaznem prostoru $\text{Si} + \alpha_{\text{Al}} + \text{L}$ sistema Al - Si - Cu. V mikrostrukturi kompozita najdemo velike delce dveh primarnih trdnih faz: α_{Al} je primarna faza iz prve osnovne mešanice (slika 3a), Si pa primarna faza iz druge



Slika 3: a) Osnovna delno staljena mešanica AlSi7Cu5 ; hitrost ohlajanja do $555\text{ }^{\circ}\text{C}$ največ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hitrost mešanja med ohlajanjem 400 min^{-1} (1 Primarni α_{Al} , 2 Evtektik), b) Osnovna delno staljena mešanica AlSi40Cu5 ; hitrost ohlajanja do $585\text{ }^{\circ}\text{C}$ največ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hitrost mešanja 400 min^{-1} (1 Primarni Si, 2 Evtektik), c) Kompozit AlSi17Cu5 , izdelan pri temperaturi $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ iz osnovnih delno staljenih mešanice (sliki 3a in 3b) (1 Primarni α_{Al} , 2 Primarni Si)

Figure 3: a) Precursive semi-solid mixture AlSi7Cu5 , stirred during cooling to $555\text{ }^{\circ}\text{C}$; cooling rate max. $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, stirring speed 400 min^{-1} (1 Primary α_{Al} , 2 Eutectic), b) Precursive semi-solid mixture AlSi40Cu5 , stirred during cooling to $585\text{ }^{\circ}\text{C}$; cooling rate max. $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, stirring speed 400 min^{-1} (1 Primary Si, 2 Eutectic), c) Composite AlSi17Cu5 , produced at $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ from precursive semi-solid mixtures shown in figures 3a and 3b (1 Primary α_{Al} , 2 Primary Si)



Slika 4: a) Osnovna zlitina AlSi40Cu5, hitro strjena v napravi za "melt spinning" (1 Primarni Si, 2 Evtetik), b) Kompozit AlSi17Cu5, izdelan pri temperaturi 560 °C iz osnovnih delno staljenih mešanic (sliki 3a in 4a) (1 Primarni α_{Al} , 2 Primarni Si + evtetik)

Figure 4: a) Precursive AlSi40Cu5 alloy, rapidly solidified in a melt spinner (1 Primary Si, 2 Eutectic), b) Composite AlSi17Cu5, produced at 560 °C from precursive semi-solid mixtures shown in figures 3a and 4a (1 Primary α_{Al} , 2 Primary Si + eutectic)

osnovne mešanice (slika 3b). Tehnološki parametri (hitrost ohlajanja in čas ter hitrost mešanja) so bili pri pripravi obeh osnovnih mešanic podobni, zato sta velikost in oblika primarnih α_{Al} in Si-delcev v kompozitu podobni (slika 3c). Ker je sferoidizacija s pretaljevanjem po velikokotnih mejah, nastalih z rekristalizacijo deformiranih kristalov, možna samo pri duktilnih fazah, pri silicijevih kristalih pa ne, so primarni Si-delci manj okrogli od primarnih aluminijevih.

Mikrostruktura kompozita izdelanega pri 4. poskusu je le na prvi pogled podobna mikrostrukturi zlitine pri 3. poskusu: vsebuje velike, zaobljene delce Si in α_{Al} , obdane z binarnim evtetikom ($\alpha_{Al} + Si$), ki vsebuje otočke ternarnega evtetika ($\alpha_{Al} + Si + Al_2Cu$). Razlika med materialoma je v aluminijevih delcih: v zlitini AlSi17Cu5 poskusa 3 gre za sferoidiziran evtetični α_{Al} , kompozitni material enake povprečne sestave poskusa 4 pa vsebuje delce primarnega α_{Al} .

Tudi kompozit, izdelan s sintezo tiksotropnih mešanic pri 5. poskusu (slika 4b) vsebuje primarni fazi α_{Al} in Si, vendar sta tokrat primarni trdni fazi kristalizirali in rasli v zelo različnih razmerah.

Osnovna mešanica AlSi7Cu5 je bila pripravljena enako kot za poskus 4 (slika 3a). Osnovna mešanica AlSi40Cu5 pa je bila pripravljena iz hitro strjenih trakov (slika 4a). Mešanje v strjevalnem intervalu v napravi za "melt spinning" zaradi načina ulivanja in zelo kratkih časov ohlajanja ni mogoče. Mikrostruktura je odvisna izključno od sestave zlitine in hitrosti ohlajanja. Mešanica, segreti do delno staljenega stanja (trifazni prostor faznega sistema) je vsebovala veliko količino drobnih primarnih Si-kristalov.

Primarni Si-delci v kompozitu (slika 4b) so precej večji, kot so v hitro strjenih trakovih AlSi40Cu5 (slika 4a). To je posledica hitrega naraščanja velikosti trdnih delcev od začetka ponovnega ogrevanja (z uporavnim grelnikom je ogrevanje počasno) osnovne mešanice v delno staljeno stanje do strditve kompozita. Kljub temu so bistveno manjši od globulitov primarnega α_{Al} in ne presežejo velikosti evtetičnih silicijevih delcev, kakršni se izoblikujejo pri mešanju med ohlajanjem zlitin Al - Si - Cu v trifaznem prostoru $\alpha_{Al} + Si + L$ (primerjaj Si-delce na slikah 4b, 2c in 3a). Pri uporabi hitrejših, induktivnih grelnikov za ponovno ogrevanje osnovne mešanice AlSi40Cu5 do delno staljenega stanja, pa bi lahko bili še precej manjši.

4 SKLEP

Na mikrostrukturo materialov oz. zlitin v litem stanju imajo razen povprečne kemijske sestave bistven vpliv pogoji strjevanja. Z izvedenimi poskusi smo pokazali, kako različne mikrostrukture lahko ima material s sestavo AlSi17Cu5, če je izdelan na različne načine:

- kot zlitina AlSi17Cu5, strjena počasi, brez mešanja
- kot zlitina AlSi17Cu5, hitro strjena v napravi za melt spinning
- kot zlitina AlSi17Cu5, počasi, med mešanjem ohlajena v trifazni prostor Si + α_{Al} + L faznega diagrama in
- kot kompozit z enako povprečno sestavo, vendar izdelan iz osnovnih delno staljenih mešanic drugačnih sestav.

Primerjava mikrostruktur teh materialov potrjuje, da imajo delci trdnih faz, ne glede na to, ali kristalizirajo kot primarna faza ali ne, ali so duktilni, ali trdi in krhki, podobne oblike in podobne velikosti, če nukleirajo in rastejo v podobnih razmerah (podhladitev, hitrost ohlajanja, hitrost mešanja, trajanje mešanja, delež trdne faze med mešanjem).

Z izdelavo kompozita, ki vsebuje dve primarni trdni fazi istega faznega sistema, vendar eno v obliki zelo drobnih delcev, drugo pa v obliki zelo velikih, smo potrdili hipotezo, da je mogoče s sintezo delno staljenih

mešanic izdelati kompozit, v katerem imajo delci vsake faze, ki je kristalizirala v svoji osnovni mešanici, obliko in velikost neodvisno od oblik in velikosti delcev drugih faz v kompozitu. Pri izdelavi kompozita s sintezo delno staljenih mešanic lahko namreč za kristalizacijo faz, ki kristalizirajo v različnih osnovnih mešanicah, izberemo različne pogoje nukleacije in rasti. Prav to pa je poglavitna prednost tega postopka pred drugimi postopki izdelave materialov, ki imajo v delno staljenem stanju psevdoplastične in tiksotropne lastnosti. Pri tem je seveda treba upoštevati, da pri zadrževanju kompozita v delno staljenem stanju velikost delcev trdnih faz hitro narašča, približno proporcionalno tretjemu korenu časa¹⁸. Žal je hitra rast najbolj opazna prav pri trdnih fazah, ki so v kompozitu prvotno v obliki velikega števila majhnih delcev.

5 LITERATURA

- ¹ G. Lojen, I. Anžel, A. Križman: *Metall*, 52 (1998) 7-8, 458-63
- ² I. Anžel, G. Lojen, A. Križman: *Kovine Zlitine Tehnologije*, 32 (1998) 5, 309-12
- ³ P. J. Ward, H. V. Atkinson, P. R. G. Anderson, L. G. Elias, B. Garcia, L. Kahlen, J. M. Rodriguez - Ibabe: *Acta Materialia*, 44 (1996) 5, 1717-27
- ⁴ J. Valer, J. M. Rodriguez, J. J. Urcola: *Rev. Metal. Madrid*, 32 (1996) 4, 231-47
- ⁵ M. C. Flemings: *Metallurgical Transactions B*, 22B (1991) 269-93
- ⁶ J. I. Lee, H. I. Lee, M. I. Kim: *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32 (1995) 12, 1945-9
- ⁷ H. I. Lee, J. I. Lee, M. I. Kim: *Proc. 3rd Int. Conf. Semi Solid Processing of Alloys and Composites*, Ind. Sci. Uni. of Tokyo, Jun. 13-15 (1994) 281-9
- ⁸ S. Mohan, V. Agarwala, S. Ray: *Z. Metallkunde*, 79 (1988) 6, 403-9
- ⁹ D. M. Smith, J. A. Eady, L. M. Hogan, D. W. Irwin: *Metallurgical Transactions A*, 22A (1991) 2, 575-84
- ¹⁰ T. Ohmi, K. Minoguchi, M. Kudoh, Y. Itoh, K. Matsuura, K. Ishii: *Japan Inst. Metals*, 58 (1994) 3, 324-9
- ¹¹ K. Ichikawa, S. Ishizuka, Y. Kinoshita: *Trans. Japan Inst. Metals*, 28 (1987) 2, 135-44
- ¹² A. Vogel, R. D. Doherty, B. Cantor: *Proc. Int. Conf. of Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, Jul. 18-21 (1979) 518-25
- ¹³ R. D. Doherty, H. I. Lee, E. A. Feest: *Materials Science and Engineering*, 65 (1984) 181-9
- ¹⁴ G. Lojen, I. Anžel, A. Križman: *Društvo livarjev Slovenije*, 37. livarsko posvetovanje, zbornik referatov (1996), 221-30
- ¹⁵ I. Diewwanit, M. C. Flemings: *Light Metals*, 1996, 787-93
- ¹⁶ N. Apaydin: *J. Mater. Sci. Lett.*, 39 (1982) 1, 39-43
- ¹⁷ D. B. Spencer, R. Mehrabian, M. C. Flemings: *Metallurgical Transactions*, 3 (1972) 1925-32
- ¹⁸ S. Matsui, K. Sekihara, S. Kamado, Y. Kojima: *Journal of Japan Institut of Light Metals*, 45 (1995) 1, 15-20
- ¹⁹ P. Villars, A. Prince, H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, str. 3350, The Materials Information Society (1995)
- ²⁰ T. R. Anantharaman, C. Suryanarayana: *Rapidly Solidified Metals - A Technological Overview*, Trans Tech Publications 1987, Switzerland-Germany-UK-USA, chapter 2