

## MORFOLOGIJA KARBIDA MC IN BORIDA $M_3B_2$ V LITI Ni-SUPERZLITINI GMR 235

### MORPHOLOGY OF THE MC CARBIDE AND THE $M_3B_2$ BORIDE IN THE AS-CAST Ni-BASED SUPERALLOY GMR 235

Franc Zupanič

Fakulteta za strojništvo, Smetanova ul. 17, SI-2000 Maribor, Slovenija  
franc.zupanic@uni-mb.si

*Prejem rokopisa - received: 2002-08-12; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-11-28*

V tem delu smo raziskali morfologijo karbida MC in borida  $M_3B_2$  v litem stanju nikljeve superzlitine GMR 235. Normalne in globoko jedkane metalografske vzorce ter tudi elektrolizno ekstrahirane karbide in boride smo opazovali predvsem na vrstičnem elektronskem mikroskopu.

Zaradi značilnosti strjevanja te zlitine, ki se začne s primarno kristalizacijo trdne raztopine na osnovi niklja - faze  $\gamma$ , sta se karbid in borid v glavnem nahajala v meddendritnem prostoru. Njuna velikost in oblika sta bili odvisni od hitrosti ohlajanja kakor tudi od anizotropije njunih lastnosti (površinske energije...) ter mehanizmov in kinetike rasti.

Pri manjših ohlajevalnih hitrostih je na morfologijo karbidov izrazito vplivala anizotropija površinske energije. Zato so bili delci oktaedrične oblike kot tudi močno razvejeni dendriti MC-karbida pretežno obdani s habitusnimi ravninami  $\{1\ 1\ 1\}$ . Pri večjih hitrostih ohlajanja so nastali skeletni karbidi s številnimi vejami v smereh  $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ , ki so se pogosto razvejile. V ternarnem evtektiku ( $\gamma + MC + M_3B_2$ ) je imel MC-karbid obliko tankih ploščic.

Borid  $M_3B_2$  je bil navzoč v okviru ternarnega evtektika. Kristaliti borida so bili sestavljeni iz vzporednih lamel, ki so se pogosto razvejile. Pri povečani hitrosti ohlajanja je postala njihova oblika bolj nepravilna.

Ključne besede: Nikljeva superzlitina, morfologija, karbidi, boridi, GMR 235

In this work we studied the morphology of the MC carbide and the  $M_3B_2$  boride in the Ni-based superalloy GMR 235 in the as-cast condition. Normally and deep-etched metallographic specimens, as well as electrochemically extracted carbides and borides were investigated, mainly in a scanning electron microscope.

Since primary crystallisation of the  $\gamma$  phase took place on solidification, boride and carbide phases were present predominantly in the interdendritic region. Their size and morphology were dependent on the cooling rate, their anisotropic properties (e. g. surface energy), as well as on their growth mechanisms and kinetics.

At lower cooling rates, the carbide morphology was strongly influenced by the anisotropy of the surface energy. Therefore, the octahedral particles and the strongly branched MC dendrites were predominantly bound with  $\{1\ 1\ 1\}$  habitus planes. At higher cooling rates, a skeletal morphology prevailed. In the ternary ( $\gamma + MC + M_3B_2$ ) eutectic the MC carbide had a platelike morphology.

The  $M_3B_2$  boride was only present in the ternary eutectic. Boride crystallites consisted of parallel plates, which branched frequently. At higher cooling rates the boride shape became more irregular.

Key words: Ni-based superalloy, morphology, carbides, borides, GMR 235

## 1 UVOD

Nikljeve superzlitine so tiste, za katere je značilna ustrežna kombinacija mehanskih lastnosti in korozijske odpornosti pri visokih temperaturah. To so kompleksne zlitine, ki so sestavljene iz osnove  $\gamma$  (trdna raztopina na osnovi niklja), v katero so vgrajeni izločki  $\gamma'$  -  $Ni_3(Al, Ti)$ . V polikristalnih zlitinah so še karbidi in tudi boridi, med uporabo zlitin pa se izločajo še druge faze ( $\sigma, \pi, \dots$ ), ki praviloma negativno vplivajo na njihove lastnosti.<sup>1,2,3</sup>

V nikljevih superzlitinah se lahko pojavijo štirje karbidi: MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  in  $M_7C_3$ . Oznaka M v kemijski formuli karbidov pomeni, da vsebujejo več kovinskih elementov. Karbidi, ki so enakomerno izločeni po kristalnih mejah osnove, otežujejo drsenje kristalnih zrn pri povišanih temperaturah in zato izboljšajo odpornost proti lezenju. V osnovi  $\gamma$  izločeni karbidi povečujejo tudi trdnost zlitin. Karbidi vežejo nase tudi del elementov, ki bi lahko drugače povzročili nestabilnost zlitine med

uporabo. Tako imajo karbidi v superzlitinah praviloma pozitiven vpliv na mehanske lastnosti.<sup>1</sup>

Pri navadnih masnih deležih ogljika v nikljevih superzlitinah (0,05 % do 0,15 %) je v litem stanju praviloma le MC-karbid, drugi nastanejo pri nadaljnjih toplotnih obdelavah.<sup>1,3</sup> MC karbid ima kubično kristalno strukturo (**slika 1 a**). Kovinski atomi zasedajo enaka mesta kot v ploskovni centrirani kubični kristalni zgradbi -oglišča ter središča ploskev, medtem ko so ogljikovi atomi v oktaedričnih intersticijah. V MC-karbidu imajo najmanjšo površinsko energijo kristalne ravnine iz družine  $\{1\ 1\ 1\}$ , poleg tega pa je tudi hitrost rasti najmanjša v smeri pravokotno na te ravnine. Zaradi tega je ravnotežna oblika karbida oktaeder.<sup>4</sup> Takšna oblika je značilna za rast pri majhnih podhladitvah oziroma majhnih ohlajevalnih hitrostih. Rast, pravokotno na oktaedrske ravnine, je mogoča z nastankom rastnih stopnic, ki jih povzročajo kristalne napake, kot so vijačne dislokacije ali dvojčki. Z naraščanjem podhladitve se anizotropija hitrosti rasti poveča. Največja je v

smereh  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ , zato začnejo iz oglišč oktaedra poganjati veje v teh smereh. Veje se razvijajo v smereh, v katerih imajo dovolj prostora in kjer so karbidotvorni elementi. Lahko se razvijejo v velike dendrite, ki imajo v prečnem prerezu obliko kitajskih pismenk oziroma labirintske oblike. Z naraščanjem podhladitve postajajo karbidi kot tudi njihove veje vse bolj drobni, pri tem pa ohranijo habitusne fasetirane ploskve in anizotropijo rasti. Pri velikih podhladitvah (npr. pri strjevanju na vrtečem se kovinskem valju) omogoča dvojčenje zelo hitro rast in izrazitejše razvejenje dendritnih vej.<sup>5</sup>

Nikljevimi superzlitinam se dodaja bor, da bi se povečala temperaturna obstojnost, vendar je topnost bora v nikljevi osnovi majhna, zato se del bora veže v boride. Boridi se pretežno nahajajo na kristalnih mejah in navadno nimajo izrazitega vpliva na mehanske lastnosti supezlitin.<sup>1</sup> Boridi se praviloma pojavijo v okviru boridnega evtektika ob koncu strjevanja. Med številnimi boridi je najstabilnejši in tudi najpogostejši  $M_3B_2$ ,<sup>6</sup> ki ima tetragonalno kristalno strukturo (slika 1 b).

V litem stanju zlitine GMR 235 sta karbid MC ter borid  $M_3B_2$ .<sup>7</sup> Z večanjem ohlajevalne hitrosti postajata vedno manjša. Pri tem se tako v karbidu kot boridu povečuje delež kroma in hkrati zmanjšujejo njune mrežne konstante. Ugotovljeno je bilo<sup>7</sup>, da se MC-karbid pojavlja v labirintski in kompaktni obliki značilnih oktaedrov v okviru binarnega evtektika  $\gamma + MC$ , medtem ko je borid sestavina ternarnega evtektika  $\gamma + M_3B_2 + MC$ . Vendar morfologija karbidne in boridne faze še ni bila podrobno opredeljena, zato je glavni namen tega

prispevka opredeliti njuno morfologijo in vpliv hitrosti ohlajanja nanjo.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Nominalna kemijska sestava zlitine GMR 235, ki smo jo uporabili pri tej raziskavi, je 14,7 % Cr, 10,7 % Fe, 3,6 % Al, 4,6 % Mo, 2,0 % Ti, 0,3 % Mn, 0,5 % Si, 0,15 % C, 0,05 % B, drugo je nikelj. Konvencionalno ulita zlitina je bila izdelana z vakuumskim taljenjem in litjem v jeklene kokile premera 50 mm. Pri kontinuirnem litju se je vakuumsko taljena zlitina strdila v vodno hlajeni bakreni kokili premera 10 mm pri hitrosti litja med 9 mm/s in 13,33 mm/s. Da bi dobili vpogled v procese pri strjevanju, smo izvedli DTA med 500 °C in 1500 °C s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 0,17 °C/s na napravi Bähr Thermoanalyse GmbH.

Za mikrostrukturno preiskavo smo vzorce pripravili s standardnimi postopki mehanske priprave ter jih jedkali z raztopino, sestavljeno iz 37 ml HCl, 6,3 g  $K_2Cr_2O_7$  in 12,5 ml destilirane vode. Karbidi in boridi so bili elektrolizno ekstrahirani v raztopini sestavljeni iz 4 g očetne kisline, 40 ml HCl in 360 ml metanola, pri napetosti 3 V. Vzorce smo preiskali s svetlobnim mikroskopom (SM) ter vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), za kvalitativno in kvantitativno mikrokemično analizo pa smo uporabili energijsko disperzijski spektrometer (EDS).

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

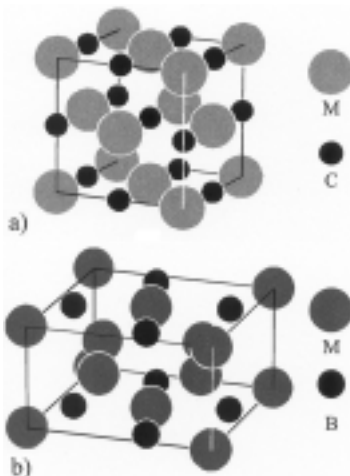
Pri obravnavi morfologije karbidov in boridov je nujno potrebno poznati potek strjevanja zlitine. Rezultati DTA in mikrostrukturnih preiskav kažejo, da se zlitina strjuje v naslednjem zaporedju:

- primarno izločanje trdne raztopine na osnovi niklja - faze  $\gamma$ :  $L \rightarrow \gamma$  1
- binarna evtektična reakcija:  $L \rightarrow MC + \gamma$  2
- ternarna evtektična reakcija:  $L \rightarrow MC + M_3B_2 + \gamma$  3

Po strjevanju sledi razmešanje v trdnem stanju z izločanjem faze  $\gamma'$  -  $Ni_3(Al,Ti)$  iz matrične faze  $\gamma$ .

Pred reakcijama 2 in 3, pri katerih sodelujeta karbid in borid, poteka primarna kristalizacija faze  $\gamma$ . Faza  $\gamma$  raste praviloma z dendritno morfologijo, pri čemer je razdalja med primarnimi in sekundarnimi vejami močno odvisna od hitrosti ohlajanja.<sup>7-9</sup> Torej je pričakovati, da bo imela hitrost ohlajanja tudi močan vpliv na izoblikovanje karbidov in boridov. Vpliva lahko:

- na velikost prostora, v katerem lahko potekata reakciji 2 in 3. Ob povečanju ohlajevalne hitrosti se velikost meddendritnega prostora zmanjša.
- na sestavo preostale taline. Pri večjih hitrostih ohlajanja je povratna difuzija zaradi podhladitve in krajšega časa koeksistence trdne in tekoče faze upočasnjena, zato se preostala talina bolj obogati z



**Slika 1:** Ponazoritev osnovne celice a) kubičnega MC-karbida in b) tetragonalnega  $M_3B_2$ . Kovinski atomi v MC-karbidu zasedajo oglišča in središča ploskev, medtem ko ogljikovi atomi zasedajo vse oktaedrske intersticije - to je položaj v središču celice in položaje na razpoloviščih vseh robov. Borid  $M_3B_2$  ima plastno zgradbo. V njem si v smeri  $[0\ 0\ 1]$  zaporedoma sledijo kovinsko-boridne in kovinske plasti.

**Figure 1:** Representation of unit cells of a) cubic MC carbide and b) tetragonal  $M_3B_2$ . The metallic atoms in the MC carbide occupy corners and face centres. The carbon atoms occupy octahedral interstices - the lattice centre and the edge centres.  $M_3B_2$  has a layered structure. In the  $[0\ 0\ 1]$  direction there are alternating metallic and metallic-boride layers.

elementi, ki imajo porazdelitveni koeficient  $k < 1$ , in bolj osiromaši z elementi, ki imajo  $k > 1$ . V tej zlitini najbolj prispevajo k spremembi sestave taline ogljik, bor, molibden in titan, katerih porazdelitveni koeficienti so mnogo manjši od ena.<sup>7</sup> To lahko neposredno

vpliva tako na delež strjujočih se faz kakor tudi na njihovo kemijsko sestavo in morfologijo, kar je posledica izrazitejšega mikroizcejanja oziroma kristalnega izcejanja.

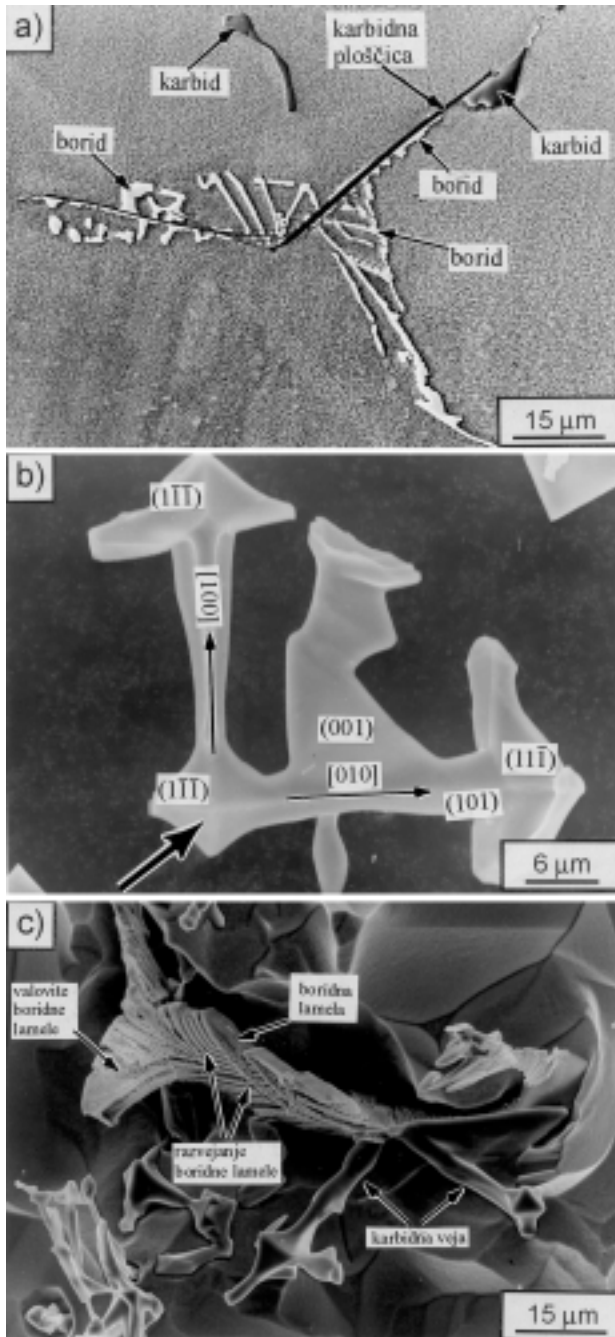
- 3) na mehanizem rasti fasetiranih faz. Tukaj je dobro poznan vpliv hitrosti ohlajanja na morfologijo evtektičnega Si v zlitinah Al-Si.<sup>9-11</sup>

Na rahlo jedkanem DTA vzorcu (zelo podobno je tudi pri konvencionalno ulitem vzorcu) ima MC karbid različno morfologijo (slika 2 a). Značilne oblike so kompaktni poligonalni delci z izrastki ali brez njih, polmeseci, sidra... Za vse pa je značilno, da so obdani z gladkimi ploskvami, kar izhaja iz velike talilne entropije karbida<sup>5</sup>. MC-karbidi v okviru ternarnega zloga (MC +  $M_3B_2$  +  $\gamma$ ) so imeli v prerezu obliko iglic, dejansko pa so bile to tanke ploščice.

Razlog za takšno raznolikost opaženih oblik izvira iz dejanske prostorske oblike MC-karbida (slika 2 b). Takšni razvejeni karbidi so bili navadno tesno sprijeti z boridom (slika 2 c). Redki so bili tudi oktaedri MC-karbida.

Nastanek karbida s slike 2 b si lahko razložimo na naslednji način. Med strjevanjem faze  $\gamma$  se preostala talina bogata s karbidotvornimi elementi (C, Ti, Mo). Zaradi težav z nukleacijo karbida se sestava preostale taline pomakne v območje primarne kristalizacija MC karbida. Pri določeni podhladitvi nastane MC karbid v kompaktni obliki značilnega oktaedra (velika puščica na sliki 2 b). Oktaeder je obdan s kristalnimi ploskvami iz družine  $\{1\ 1\ 1\}$ . Ker je ob ravnih ploskvah prenasičenje s karbidotvornimi elementi manjše kot ob ogliščih, začne kristal prednostno rasti iz oglišč v smereh  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ , v katerih je tudi hitrost rasti karbida največja. Predvsem hitro rastejo veje, ki so usmerjene v preostalo talino, obogateno s karbidotvornimi elementi. Zaradi omejenega meddendritnega prostora nekatere veje kmalu prenehajo rasti, medtem ko se lahko druge razrastejo in tudi razvejijo. Ko veja preneha rasti v vzdolžni smeri, ker je npr. trčila v vejo dendrita faze  $\gamma$ , se začne njen vrh debeliti. Kot je razvidno s slike 2 b, se tudi te odebelitve obdajo s habitusnimi ravninami  $\{1\ 1\ 1\}$ . Čeprav se karbid izloča iz taline hkrati s fazo  $\gamma$  (reakcija 2), raste MC-karbid ločeno od faze  $\gamma$  in med njima ni nobene vzajemne kristalografske orientacije.<sup>12</sup> Pri tem nastane binarni heterogeni zlog anomalnega evtektika. Mestoma iz vej rastejo tudi ploščice v eni od smeri  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  (slika 2 b).

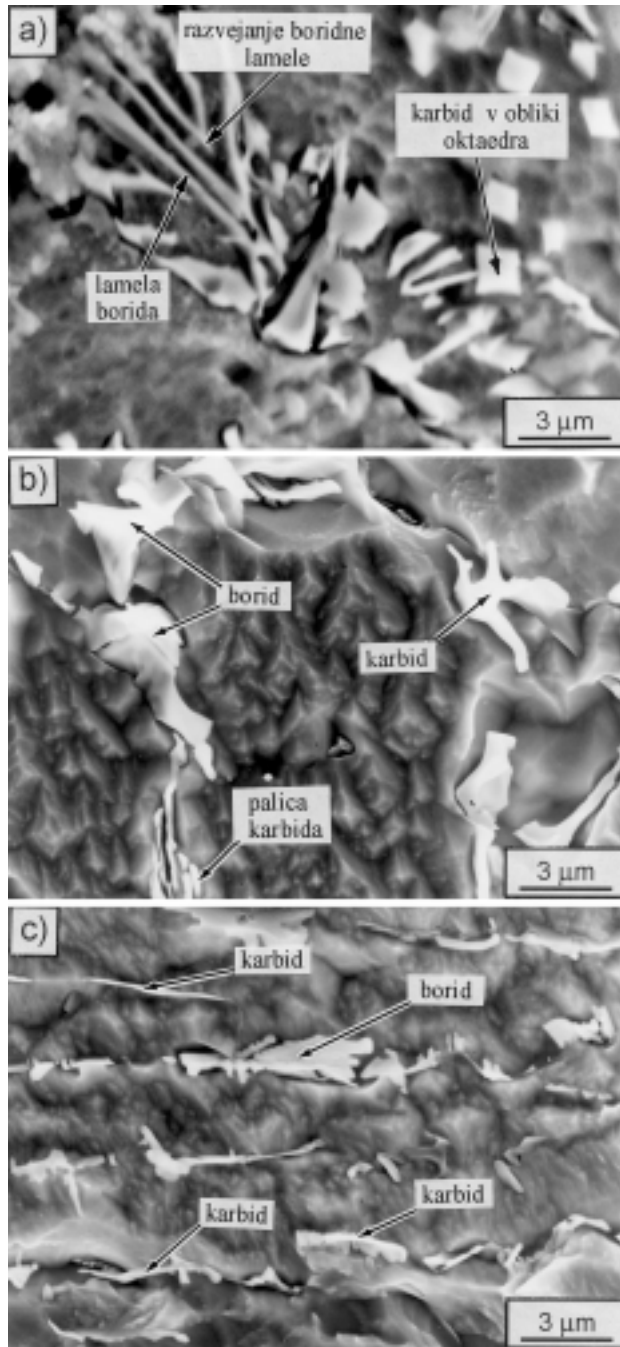
Pri normalno jedkanih vzorcih lahko pogosto opazimo, da borid delno prekriva karbidne ploščice (slika 2 a). To kaže, da imajo le-te pomembno vlogo pri nukleaciji borida. V večjih meddendritnih prostorih imajo boridi obliko gladkih ali valovitih iglic, ki so pogosto vzporedne med seboj, medtem ko so v manjših bolj nepravilnih oblik (slika 2 a). Globoko jedkanje je pokazalo, da so boridni kristali sestavljeni iz bolj ali manj vzporednih lamel. Boridi se lahko z dvojčenjem razvejujejo in tako spreminjajo smer svoje rasti (slika 2



**Slika 2:** SEM-posnetki a) meddendritnega prostora v DTA-vzorcu (svetla faza je  $M_3B_2$ , temno siva MC, osnova pa je  $\gamma + \gamma'$ ), b) ekstrahiranega izoliranega karbida MC v labirintski obliki (oblika "kitajske pismenke") ter c) globoko jedkane konvencionalno ulite zlitine.

**Figure 2:** SEM micrographs of a) interdendritic region in a DTA sample (bright phase is  $M_3B_2$ , dark-grey phase is MC, matrix is  $\gamma + \gamma'$ ), b) extracted "chinese script" MC carbide and c) deep-etched conventionally cast alloy

c). Nastali anomalni evtektik je še najbolj podoben kompleksno regularnemu evtektiku<sup>10</sup>. MC-karbid, ki se hkrati izloča iz taline in raste v obliki ploščic, raste ločeno od obeh faz in ne kaže nobene vzajemne kristalografske orientacije z njima. Zaradi številnih drugih elementov v zlitini (Si, Mn, Fe) se lahko pojavi v talini pred ploščicami borida in faze  $\gamma$  konstitucijska podhladitev, ki prispeva k valovitosti boridnih ploščic.

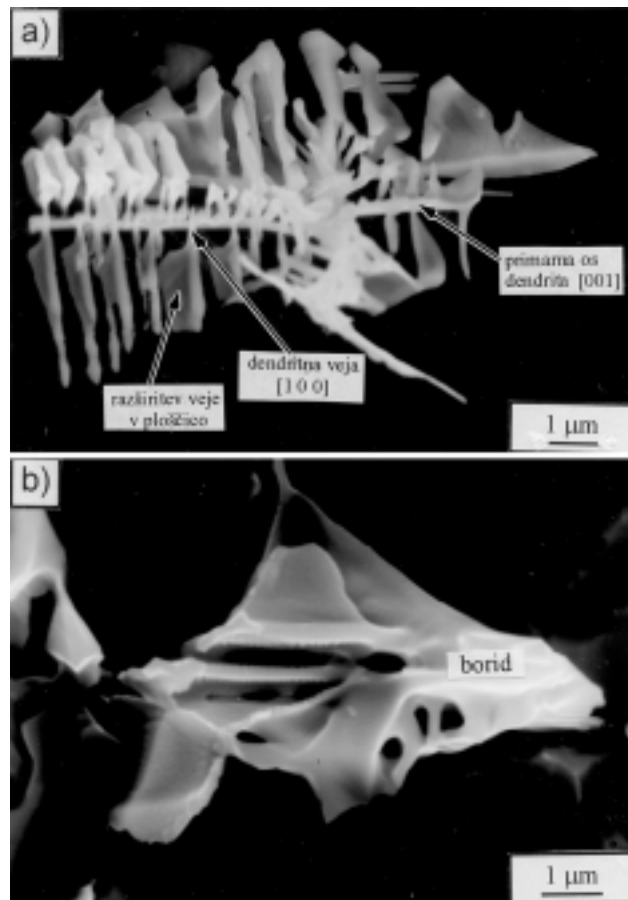


**Slika 3:** SEM-posnetki kontinuirno ulitega vzorca v a) nataljenem, b) dendritnem in c) v celično-dendritnem območju

**Figure 3:** SEM micrographs of continuously cast sample in a) remelted, b) dendritic and c) cellular dendritic region

V DTA in konvencionalno ulitem vzorcu je bila oblika karbidov in boridov zelo podobna, vendar so bili v DTA-vzorcu zaradi počasnejšega ohlajanja nekoliko bolj grobi. Bistveno večja hitrost ohlajanja je bila dosežena v kontinuirno ulitih vzorcih. Metalografska analiza je pokazala, da obstajajo tri značilna področja mikrostruktur, ki so prikazana na sliki 3. Tik ob površini kontinuirno ulite palice so imela usmerjena kristalna zrna faze  $\gamma$  celično-dendritno obliko (hitrost ohlajanja je bila gotovo nekaj  $100\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; sl. 3 c), drugod pa dendritno (hitrost ohlajanja med  $80\text{ }^\circ\text{C/s}$  in  $120\text{ }^\circ\text{C/s}$ ; **slika 3 b**)<sup>7</sup>. V območju palice, kjer se je skorja zaradi sproščanja kristalizacijske toplote in obratnega izcejanja natalila,<sup>13</sup> je bila hitrost ohlajanja za red velikosti manjša (okoli  $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ ). Kot je razvidno s **slike 3**, se je velikost prostora, v katerem sta potekali reakciji 2 in 3, zmanjšala z večanjem ohlajevalne hitrosti, kar je prispevalo k zmanjšanju velikosti faz in tudi k spremembi njihove morfologije.

V nataljenem območju, ki je bilo zaradi obratnega izcejanja obogateno s pozitivno izcejavajočimi zlitinskimi elementi, je bil povečan delež karbidov in boridov. Pogosti so bili karbidni delci oktaedrične oblike (**slika 3a**).



**Slika 4:** SEM-posnetka ekstrahiranega a) skeletastega MC-karbid in b) borida  $M_3B_2$  v kontinuirno ulitem vzorcu

**Figure 4:** SEM micrographs of extracted a) skeletal MC carbide and b) boride  $M_3B_2$  in a continuously cast sample

To kaže na to, da je bila sestava taline premaknjena v območje primarne kristalizacije MC karbida. V tem območju so bili najpogostejši skeletni karbidi (slika 4 a), ki so nastali v okviru binarne evtektične reakcije  $L \rightarrow MC + \gamma$ . Povečana hitrost ohlajanja je povečala tako podhladitev kot tudi kritično obogatitev preostale taline v meddendritnem prostoru, zaradi česar sta MC in faza  $\gamma$  rasli skupaj. Pri skeletnih karbidih prevladuje rast v smereh  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ . Le-ti imajo značilno primarno dendritno os, ki je orientirana v smeri [001], iz nje pa izraščajo veje v smereh [100] in [010]. Ob deblu imajo veje obliko paličic, ki se postopno razširijo v lamele oziroma ploščice. To spremembo morfologije lahko pripišemo zmanjševanju hitrosti rasti karbidnih vej ter spremembi sestave preostale taline. Rezultati Tina in sodelavcev<sup>12</sup> so pokazali, da imajo karbidi takšne oblike vzajemno kubično kristalno orientacijo s fazo  $\gamma$ . Skeletni karbidi so tudi ob korenu dendritnih vej v dendritnem območju, vendar so precej slabše razviti. Navadno jih lahko opazimo v obliki vzporednih palic (slika 3 b). V območju celično-dendritne morfologije faze  $\gamma$  je imel karbid obliko tankih letvic, ki so se ponekod razvejile (slika 3 c).

Metalografska preiskava kontinuirno ulitih vzorcev je pokazala, da so pogosto boridi nastali na karbidih. Boridi so bili, predvsem v nataljenem področju in delno tudi v dendritnem, sestavljeni iz gladkih lamel, ki so se pogosto razvejile in tako spreminjale smer rasti (sliki 3 a, b). Poleg tega je analiza ekstrahiranih boridov pokazala, da imajo navadno bolj nepravilno obliko, saj so imeli poleg gladkih področij še najrazličnejše izrastke (slika 4 b).

Z EDS analizo smo ugotovili, da lahko v DTA vzorcu sestavo karbida in borida predstavimo z naslednjima kemijskima formulama:  $(Mo_{0,29}Ti_{0,68}Cr_{0,03})C$  in  $(Mo_{0,54}Cr_{0,35}Ti_{0,02}Fe_{0,03}Ni_{0,06})_3B_2$ , medtem ko v kontinuirno ulitih vzorcih vsebujeta več kroma na račun nekaterih drugih elementov:  $(Mo_{0,31}Ti_{0,54}Cr_{0,15})C$  in  $(Mo_{0,28}Cr_{0,56}Ti_{0,06}Fe_{0,04}Ni_{0,06})_3B_2$ .

#### 4 SKLEPI

V nikljevi superzlitini GMR 235 imata karbid MC in borid  $M_3B_2$  različne oblike, ki izvirajo iz njihovih značilnosti (anizotropija površinske energije in anizotropija rasti) ter razmer pri kristalizaciji.

Pri manjših ohlajevalnih hitrostih je na morfologijo MC-karbida izrazito vplivala anizotropija površinske energije, zato so bili delci različnih oblik obdani predvsem z ravninami  $\{1\ 1\ 1\}$ . Pri večjih hitrostih ohlajanja je prevladovala prednostna rast v smereh  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ , zato so pretežno nastali skeletni karbidi. Poleg teh oblik je imel MC-karbid v ternarnem evtektiku ( $\gamma + MC + M_3B_2$ ) obliko tankih ploščic.

Borid  $M_3B_2$  je bil v okviru ternarnega evtektika. Kristaliti borida so bili sestavljeni iz vzporednih lamel, ki so se pogosto razvejile. Čeprav so pri povečani hitrosti ohlajanja zadržali težnjo po tvorbi lamel, so postali bolj nepravilnih oblik.

#### Zahvala

Za metalografsko pripravo vzorcev se iskreno zahvaljujem Tonicu Bončina, dipl. inž. met. in mater., doc. dr. Jožetu Medvedu pa sem hvaležen za izvedbo DTA.

#### 5 LITERATURA

- M. Durand-Charre: Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1997, 4-14
- Heat-Resistant Materials, (J. R. Davies, ed.), ASM International, 1997, 221-235
- G. P. Sabol, R. Stickler: Phys. stat. sol. 35 (1969) 11-52
- J. Chen, J. H. Lee, C. Y. Jo, S. J. Choe, Y. T. Lee: Materials Science and Engineering A, A247 (1998), 113-125
- H. M. Wang, J. H. Zhang, Y. J. Tang, Z. Q. Hu, N. Yukava, M. Morinaga, Y. Murata, Materials Science and Engineering A, A156 (1992) 109-116
- G. D. Pigrova: Fizika Metallov i Metallovedenie, 87 (1999) 4, 55-59
- F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, B. Markoli, S. Spaić: Scripta Materialia, 46 (2002) 9, 667-672
- S. Spaić: Fizikalna metalurgija I, Oddelek za materiale in metalurgijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1996
- W. Kurz, D. J. Fisher: Fundamentals of solidification, 3<sup>rd</sup> Edition, Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1989
- R. Elliot: Eutectic Solidification Processing, Butterwords, 1983, 157-188
- S. Spaić: Fizikalna metalurgija: binarni sistemi, metalografija zlitin, Oddelek za materiale in metalurgijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Ljubljana 2000
- S. Tin, T. M. Pollock, W. Murphy: Metallurgical and Materials Transactions A, 32A (2001) 1743-1753
- F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, F. D. Tichelaar: Materials Science and Technology, 18 (2002) 811-819