

难混溶合金凝固过程中宏观偏析形成的数值模拟 *

刘 源 李言祥

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

郭景杰 贾 均

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 基于分离粒子法, 建立了一个模拟难混溶合金凝固过程中第二相宏观偏析形成过程的模型. 此模型考虑了实际凝固过程中的诸多因素, 包括形核, 扩散长大, Ostwald 熟化, Brownian 碰撞以及运动碰撞的影响. 对 Al-30%In 合金的模拟结果与实验结果吻合较好, 反映了所建立模型较好的理论预测能力.

关键词 难混溶合金, Al-In 合金, 凝固, 宏观偏析, 数值模拟

中图分类号 TG111.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0679-07

NUMERICAL SIMULATION OF MACRO-SEGREGATION FORMATION DURING SOLIDIFICATION PROCESS OF IMMISCIBLE ALLOYS

LIU Yuan, LI Yanxiang

Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

GUO Jingjie, JIA Jun

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: LIU Yuan, Tel: (010)62779640, E-mail: yuanliu@mail.tsinghua.edu.cn

Supported by American Emerson Electric Co.

Manuscript received 2002-09-21, in revised form 2002-11-26

ABSTRACT Based on particle separation method, this paper developed a numerical model for simulating the formation of the macro-segregation of the second phase during the solidification process of immiscible alloys. This model reflects the real solidification process well and can easily consider the effects of the nucleation, diffusional growth, Ostwald ripening, Brownian collision and moving collision of the second phase droplets even under the variable temperature condition. The simulated results to Al-30%In (mass fraction) hypermonotectic alloy, especially the distribution of the volume fraction and the particle size on the cross-section of the casting are in good agreement with experimental results, which shows that the model established has a good predictive ability.

KEY WORDS immiscible alloy, Al-In alloy, solidification, macro-segregation, numerical simulation

难混溶合金冷却进入不混溶区时, 将由原来单一的液相分解为两种互不混溶的两液相 ($L \rightarrow L_1 + L_2$). 一般来说, 这种分解是以少数相 (第二相, 下同) 的形核开始, 并以液滴的形式存在. 这些液滴在基体熔体中进行扩散长大的同时, Brownian 振动, Stokes 运动及 Morangoni 运动还会造成液滴间的凝并粗化和偏析形成, 最终凝固组织取决于所有这些因素的作用. 因此, 研究和模拟不同凝固条件下第二相粗化和偏析的形成对于理解难混溶合金凝固组织的形成具有重要的意义.

Smoluchowski 提出的群体动力学方法^[1]是处理分散系统中粒子间碰撞粗化的经典理论, 很多研究者^[2,3]以及本文作者^[4,5]曾经采用这种方法作过相应的研究, 但由于这种方法涉及到复杂偏微分方程的求解, 实际应用过程中很难做到把所有因素的作用都考虑在内, 因此只能对方程作简化, 所得到的结果只能解释特殊条件下的实验结果, 与实际过程差距较大. 分离粒子法是 Ratke 等人^[6]提出的一种新的描述分散系统中第二相粒子的长大、碰撞以及运动的方法. 这一理论的基本思想是: 对于凝固中的每一过程, 至少存在单粒子解, 有时也存在双粒子解, 把这些解非线性地结合在一起, 用以描述难混溶合金的组织形成过程. 分离粒子法的计算过程与凝固过程中第二相液滴所经历的实际物理过程一致, 而且不必求解复杂的偏微分方程, 同时可以清楚地考虑所有因素的影响. 但由于计

* 美国 Emerson 电气公司博士基金资助项目

收到初稿日期: 2002-09-21, 收到修改稿日期: 2002-11-26

作者简介: 刘 源, 男, 1974 年生, 博士

算过程中必须时刻跟踪任一液滴的位置、大小、运动速度等,因此即使对于一个毫米厚的薄板,也必须跟踪 10^{12} 数量级以上的液滴,计算量非常大.因此到目前为止,这种方法尚未得到实际应用.本文的目的之一就是将对分离粒子法进行改进,使它适合于实际计算;另外,采用改进的分离粒子法对 Al-In 难混溶合金的凝固进行模拟,以认识宏观偏析的形成过程,为获得均质结构奠定基础.

1 模型的建立

此模型主要由第二相形核、扩散长大、碰撞粗化以及溶质扩散等几部分组成.第二相液滴的形核通常可以用经典形核理论来描述,具体的形核公式见文献 [7],此处不再赘述.本文重点介绍其它几个部分.

1.1 第二相的扩散长大及 Ostwald 熟化

当 Peclet 数 $Pe(=ur/D) < 1$ (u 为液滴的运动速度, D 为溶质的扩散系数),液滴的扩散长大速率可表示为 [8]

$$v(r, t) = \frac{dr}{dt} = D \frac{c_m(t) - c_1(r, t)}{c_\beta(t) - c_1(r, t)} \frac{1}{r} \quad (1)$$

式中, $c_m(t)$ 和 $c_\beta(t)$ 分别为 t 时刻基体熔体和第二相液滴中溶质的平均浓度(文中浓度单位均为 mol/m^3); $c_1(r, t)$ 为第二相液滴与基体界面处基体中溶质的浓度; r 为液滴半径.假设界面的生长总处于局部平衡,则界面处溶质浓度满足如下 Gibbs-Thomson 关系

$$c_1(r, t) = c_\infty(t) \exp(\alpha_s/r) \quad (2)$$

式中, α_s 为毛细长度, $\alpha_s = 2\sigma\Omega_d/(k_B T)$, 其中 Ω_d 为液滴中平均原子体积; $c_\infty(t)$ 为平界面处的平衡成分.

当 $Pe > 1$, 液滴四周存在一个扩散边界层, 此时液滴的生长速率可表示为 [9]

$$v(r, t) = \frac{dr}{dt} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\pi} \frac{c_m(t) - c_1(r, t)}{3 c_\beta(t) - c_1(r, t)} \left(\frac{D}{2} \frac{\eta}{\eta + \eta'} \right)^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot r^{-1/2} \quad (3)$$

式中, η 和 η' 分别为基体和液滴相的粘度.液滴的运动速度 u 由其 Stokes 运动速度 (u_S) 和 Marangoni 运动速度 (u_M) 共同决定. u_S 主要与液滴和基体的密度差有关,而 u_M 主要与熔体内的温度梯度有关,两者的计算公式见文献 [10].

由式 (1, 3) 可看出, 如果 $c_m(t) > c_1(r, t)$, 则 $v(r, t) > 0$, 这表示半径大于 r 的液滴不断长大; 如果 $c_m(t) < c_1(r, t)$, 则 $v(r, t) < 0$, 这表示半径小于 r 的液滴不断减小. 以上扩散长大公式同时考虑了液滴的扩散长大以及 Ostwald 熟化.

1.2 液滴间的运动碰撞

分离粒子法通过跟踪任一液滴的位置来处理液滴间碰撞, 如果下一时刻后一液滴能够追上前一液滴, 那么它们将合并成一个大的液滴. 这种处理方法可能很精确, 但由于必须跟踪任一液滴的速度和位置, 因此无法克服计算量巨大的问题. 本文采取另一种处理方法. 如图 1 所示, 考虑一维冷却情况, 把熔体剖分成很多单元. 当某一单元的温度低于液-液相变温度 T_b 后将出现大量第二相液滴, 按照液滴半径的大小把这些液滴分成不同的尺寸类 i, j, k 等, 即半径在 $r \pm \Delta r$ (Δr 很小, 可视实际情况进行设置) 范围内的液滴都归为一类, 它们的大小都为 r , 速度和位置都相同. 这样就只需要跟踪不同类的位置参量以及相应的大小和运动速度, 因此大大减少跟踪量. 另外还假设:

- (1) 同一时刻相同单元内新形成的胚核其半径都相同, 为临界形核半径 r^* ;
- (2) 同一时刻相同单元内所有液滴类之间碰撞而形成的新液滴的半径都相同, 并当成一个新的尺寸类处理, 其半径为 $\sqrt[3]{2} r_{ave}$ (碰撞在两液滴间发生, r_{ave} 为当时所计算单元的液滴平均半径).

根据随机碰撞集合公式 [11], 在只有两个尺寸类液滴(如 j 类和 k 类)的控制单元内, $t \rightarrow t+dt$ 时间内它们相互碰撞产生的新液滴数

$$\Delta n_{jk}^t = n_j^t n_k^t \pi (r_j^t + r_k^t)^2 |u_j^t - u_k^t| \cdot dt \quad (4)$$

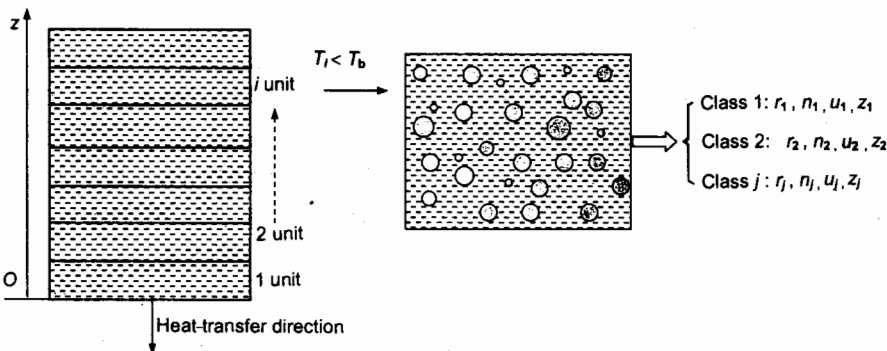


图 1 模型建立示意图
Fig.1 Schematic diagram of the established model

式中, n_j^t, r_j^t 和 u_j^t 分别表示 t 时刻所计算单元内 j 类液滴的数目、半径和运动速度。

在具有两个以上尺寸类液滴的单元内, $t \rightarrow t+dt$ 时间段所有尺寸类的液滴间相互碰撞产生的新液滴数为

$$\Delta n = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{n_j^t n_k^t}{N_0^t - n_j^t} \cdot \frac{n_k^t n_j^t}{N_0^t - n_k^t} \cdot \pi(R_j^t + R_k^t)^2 |u_j^t - u_k^t| \cdot dt \quad (5)$$

式中, N_0^t 为 t 时刻所计算单元内所有液滴的数目。这些新形成的液滴组成一个新的尺寸类, 其数目为 Δn , 半径为 $\sqrt[3]{2} r_{ave}$, 起始位置位于单元的中心。碰撞完后, 原来所有尺寸类液滴的数目都要作相应减少。

1.3 液滴间的 Brownian 碰撞

液滴间 Brownian 碰撞在液滴半径小且数目密度大时不可忽略, 此处用溶胶中胶体粒子的快速聚沉动力学来解决这个问题。在任一单元内, 在 $t \rightarrow t+dt$ 时间内由于 Brownian 碰撞产生的新液滴数^[12]

$$\Delta n = N_0^t \cdot (dt/\tau)/(1 + dt/\tau) \quad (6)$$

式中, τ 为凝并时间, $\tau = 3\eta/(4k_B T N_0^t)$ 。这些新形成的液滴组成一个新的尺寸类, 其数目为 Δn , 半径为 $\sqrt[3]{2} r_{ave}$, 起始位置位于单元的中心。碰撞完后, 原来所有尺寸类的液滴数目都要减少, 减少后的液滴数

$$n_i^{t+dt} = n_i^t - \Delta n \cdot n_i^t / N_0^t \quad (7)$$

1.4 第二相液滴的位置移动

第二相液滴具有一定的速度, 因此其位置随时间不断变化。此处假设: t 时刻任一单元中由于形核或碰撞形成的新尺寸类液滴在该单元中均匀分布, 且其初始位置位于该单元的中心。而其他旧尺寸类的位置坐标 z 随时间的变化可表示为

$$z_i^{t+dt} = z_i^t + u_i^t \cdot dt \quad (8)$$

式中, z_i^t 和 u_i^t 分别表示尺寸类 i 在 t 时刻的位置和运动速度。

1.5 溶质分布

如果不考虑对流的影响, 单元内溶质浓度随时间的变化关系可表示为

$$c_{m(i)}^{t+dt} \cdot V_{m(i)}^{t+dt} = c_{m(i)}^t \cdot V_{m(i)}^t - c_{\beta} \cdot \frac{4\pi}{3} \left[I_{h(i)}^t \cdot V_{m(i)}^t \cdot dt \right] \cdot (r^*)^3 - c_{\beta} \cdot \left[V_{\beta(i)}^{t+dt} - V_{\beta(i)}^t \right] \cdot D \cdot V_{m(i)}^t \cdot dt \cdot \left[c_{m(i+1)}^t - 2c_{m(i)}^t + c_{m(i-1)}^t \right] \quad (9)$$

式中, $I_{h(i)}^t$ 为 i 单元中 t 时刻的形核速率, $c_{m(i)}^t$ 为 i 单元中 t 时刻基体熔体的浓度, $V_{m(i)}^t$ 和 $V_{\beta(i)}^t$ 分别为

i 单元中 t 时刻基体熔体的体积和所有尺寸类液滴的体积总和, r^* 为临界形核半径。等式左边表示 $t+dt$ 时刻 i 单元中基体相中溶质的摩尔数, 等式右边第 1 项表示 t 时刻 i 单元中基体相中溶质的摩尔数, 第 2 项表示由于形核而消耗的溶质摩尔数, 第 3 项表示 i 单元中所有液滴在 dt 时间内由于扩散长大所消耗的溶质的摩尔数, 第 4 项表示由于相邻单元间溶质扩散所带走的溶质的摩尔数。

2 计算过程

通过计算得到每一时刻试样的温度场 (温度场计算的初始温度为 1150 K, 计算程序见文献 [13]), 将其与凝固动力学相耦合, 当熔体中某一部位的温度下降到足以形核时, 则用形核公式计算该部位的形核情况。另外, 用相应公式进行扩散长大, Ostwald 熟化以及 Brownian 碰撞凝并的计算。当某液滴长大到其 Brownian 运动可以忽略的尺寸后, 计算过程将考虑温度梯度导致的液滴的 Marangoni 迁移和由重力导致的 Stokes 迁移, 并在考虑多粒子流体动力学相互作用的基础上, 计算每一液滴的轨迹和液滴间相互碰撞凝并情况。同时计算溶质场的变化。计算过程中时刻跟踪记录任一液滴的位置、大小、运动速度等。在下一时刻反复上述过程, 直到所有区域凝固结束, 最后得到第二相粒子在整个铸件断面上的分布情况。

3 模拟结果和分析

本文选取 Al-30%In (质量分数, 下同) 过偏晶合金在如图 2 所示的单向凝固条件下作为计算模型, 模拟对象是厚度 L 为数毫米到数十毫米的薄板。Al-In 合金的偏晶点成分为 17.5%In, 偏晶反应温度为 912 K, 其 Gibbs 自由能 ΔG 随溶质摩尔分数的变化关系可用下式表示^[14]

$$\Delta G = RT[x_B \ln(x_B) + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)] + \Delta H^{\circ} x_B (1 - x_B) + x_B (1 - x_B) \cdot \sum_{i=0}^4 B_i(T) \cdot (1 - x_B)^i \quad (10)$$

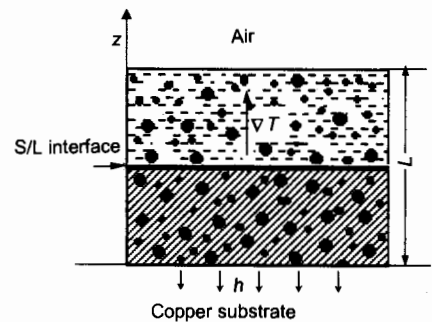


图 2 单向凝固示意图

Fig. 2 A schematic diagram for the unidirectional solidification (h is the interfacial heat-transferring coefficient)

式中, $\Delta H^\circ = 22.566 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $B_0(T) = -2.0948T$ (T 的单位为 K, 下同), $B_1(T) = 2129.2$, $B_2(T) = 2416.9$, $B_3(T) = 1128.7$, $B_4(T) = 269.95$. 而形核自由能 ΔG_v (形核驱动力) 可表示为

$$\Delta G_v = \left[\Delta G(x) + \frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x_B} \cdot (x' - x) - \Delta G(x') \right] \cdot V_m^{-1} \quad (11)$$

式中, V_m 为胚核的摩尔体积, x 和 x' 分别为基体熔体和所形成的胚核中溶质的摩尔分数. 计算中所要用到的其他有关 Al-In 体系的物性参数还有两液相间界面能和溶质扩散系数, 其中界面能采用文献 [15] 如下测量结果

$$\sigma_{L_1/L_2}(T) = 0.508(1 - T/1112)^{1.73} \quad (12)$$

而 In 在液态 Al 中的扩散系数 D_{In} 与温度 T 的关系可表示为 [13]

$$D_{In}(T) = 4.6889T^2 \times 10^{-15} \quad (13)$$

把上述参数带入相应公式, 再结合温度场计算程序就可进行模拟计算. 图 3a, b 显示了 1.0 mm 厚的 Al-30%In 合金凝固过程中断面上第二相析出、体积分数及其分布随时间的演变过程. 可以看出, 第二相液滴的出现是一个沿传热反方向逐渐推进的过程. 在靠近激冷面的地方, 由于熔体的温度最先降至液-液相分离温度以下, 这些地方的过饱和度最先增大到满足第二相形核需要, 因此形核最先发生, 然后逐渐往上 (远离激冷面的地方) 发展. 同时从第二相体积分数在断面上的分布 (见图 3b) 可以看出, 在激冷面附近有一定程度的 In 相富集. 这是因为激冷面附近熔体内温度梯度较大, 这些位置的液滴具有较大的与重力方向相反的 Marangoni 速率 (Marangoni 速率与温度梯度成正比), 于是富集到离激冷面不远的地方.

图 4a, b 中实线显示了不同厚度 Al-30%In 合金凝固后薄板断面上第二相体积分数和平均尺寸的模拟计算值. 从中不仅能清楚地看出偏析区的存在形式, 而且还能清楚地看出偏析区随薄片厚度 (也即冷却速率) 的变化过程. 造成第二相宏观偏析的主要因素是液滴的 Stokes 沉积速率和 Marangoni 运动速率. 随着薄片厚度的增大, 第二相颗粒的平均尺寸也增大, 同时第二相颗粒的分布变得越来越不均匀.

当薄板较薄 ($L \leq 3 \text{ mm}$) 时冷速较高, 冷却过程中由于第二相液滴的 Stokes 沉积速率较小因此基本不起作用, 只是在激冷面附近由于较高的温度梯度造成薄片底侧的第二相液滴作 Marangoni 运动而在离激冷面不远的地方聚集. 总的来说, 第二相的分布是比较均匀的.

当 $6 \text{ mm} < L \leq 9 \text{ mm}$ 的时候, 第二相液滴的平均尺寸增大, 因此 Stokes 沉积速率也增大, 但只是在薄片的顶部 Stokes 沉积速率起控制作用, 而在底部还是液滴的

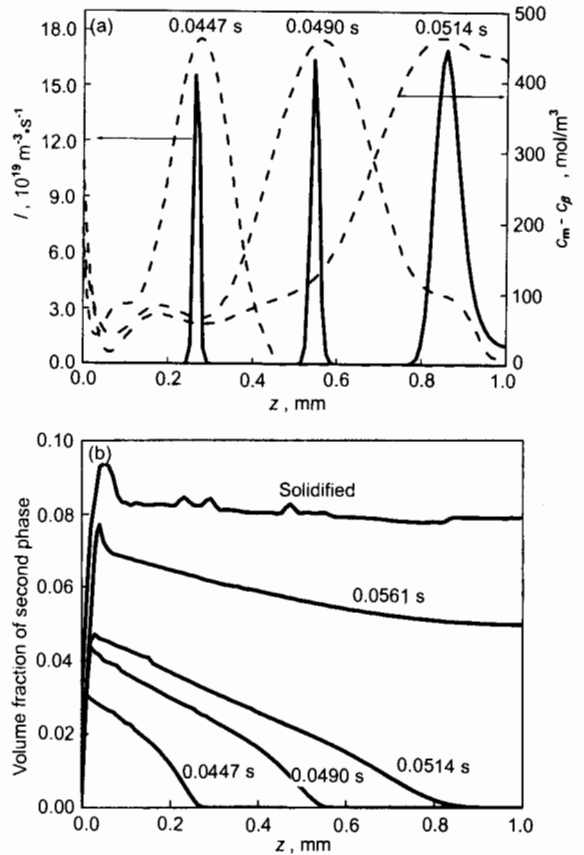


图 3 厚度为 1.0 mm 的 Al-30%In 合金第二相析出和在断面上的分布演化

Fig.3 Evolutions of precipitation nucleation rate I , supersaturation ($c_m - c_\beta$) (a) and concentration distribution at cross section (b) of indium phase in Al-30%In alloy ($L=1.0 \text{ mm}$)

Marangoni 运动起控制作用. 因此, 底部的液滴向上运动, 而顶部的液滴向下运动, 结果造成第二相颗粒主要集中在薄片的中部.

随着厚度的进一步增大, 第二相液滴的平均尺寸进一步增大, 且断面上的温度梯度不断降低, 因此 Stokes 沉积速率起控制作用的区域也从顶部向底部延伸, 最终使第二相富集区又逐渐向薄片底部移动, 当 $L=30 \text{ mm}$ 时, 可以看到在薄片底侧已经出现了第二相的沉积层. 厚度进一步增大, Stokes 沉积速率完全起控制作用, 必然出现分层现象, 这就是为什么在常规铸造条件下只能得到分层结构的原因. 从以上结果也可看出, 液滴的 Marangoni 运动对于难混溶合金液相分离的影响非常重要, 在某些情况下, 它的作用甚至超过两相间密度差的作用, 这就是为什么在空间微重力环境中也很难得到均质结构的原因之一.

4 实验结果

图 5a, b 是实验中所采用的两种铜模结构示意图. 小于 4 mm 的薄板用图 5a 中所示铜模进行浇铸, 对于较厚

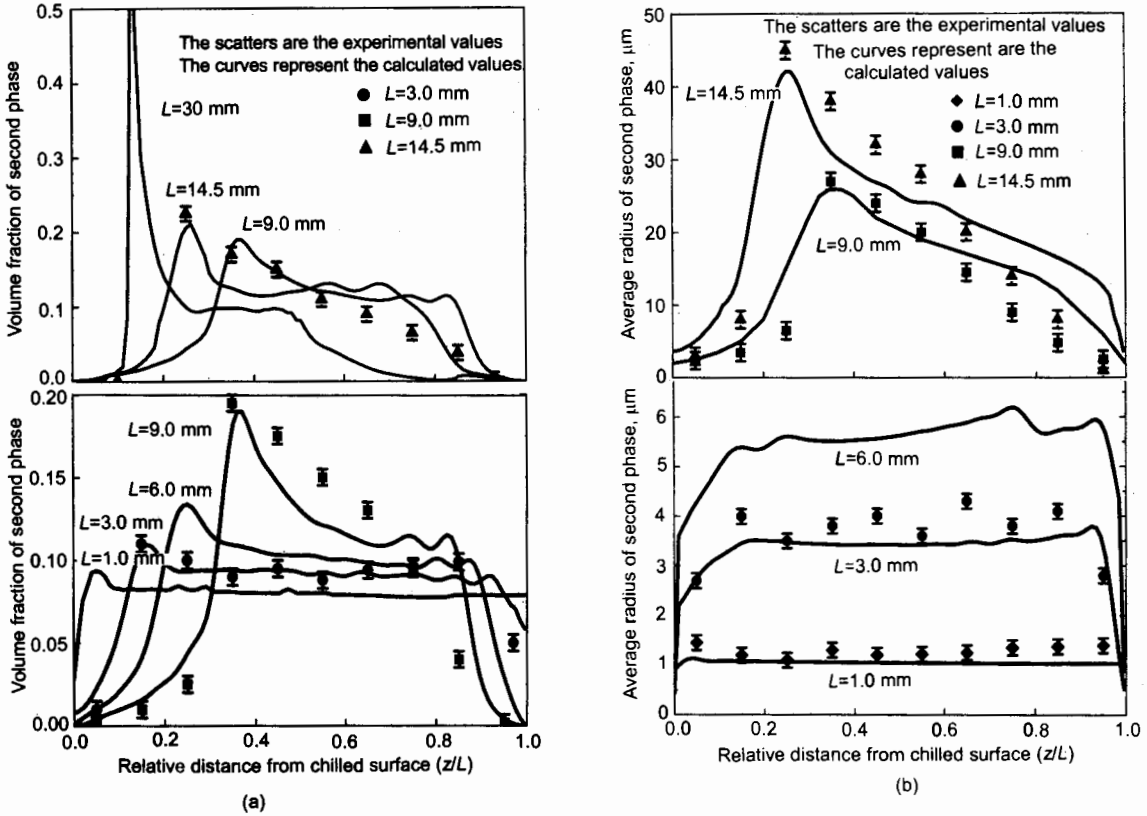


图 4 Al-30%In 合金薄板颗粒体积分数和平均尺寸在不同厚度断面上的分布

Fig.4 Distribution of indium particles on the cross-section of Al-30%In sheets with different thicknesses (solid curves—calculated result, scattered dots—experimental result)

(a) volume fraction (b) average radius of indium particle

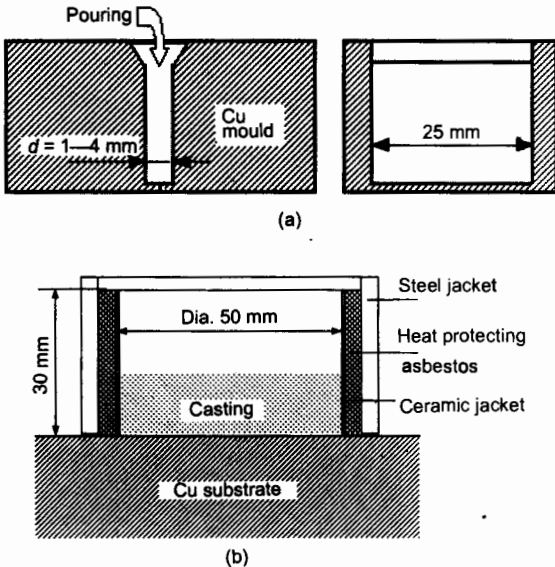


图 5 实验中所使用的两种铜模结构

Fig.5 Copper moulds used to produce Al-30%In alloy sheets under different thicknesses

(a) copper mould 1, $L \leq 4$ mm
(b) copper mould 2, $L > 4$ mm

的薄板，采用如图 5b 所示的铸型结构。实验合金成分为 Al-30%In，浇铸温度为 1150 K。

图 6a—d 显示了不同厚度 Al-30%In 薄板整个断面的背散射电子像。从这一系列实验结果中可以清楚地看出第二相颗粒在断面上的大小和分布随着薄板厚度增大（即冷却速率降低）的整个变化过程。

为了便于和模拟结果进行比较，实验中还用 Olympus PME-3 显微镜上所带的图像分析系统对第二相颗粒在薄板断面上的分布包括体积分数和尺寸进行测量，测量结果亦示于图 4 中（离散点）。可以看出，虽然实验值比计算值要稍大一些，但总的来说，模拟值与实验值还是比较吻合的，尤其是二者在薄板断面上的分布变化趋势非常吻合，反映了本文所建立模型的较好的理论预测能力。造成两者之间误差的原因包括：

- (1) 凝固界面对第二相液滴的推移使晶界处出现粗大第二相颗粒；
- (2) 凝固过程中溶体内的对流加剧第二相液滴的粗化，而这种对流在模型中没有考虑；
- (3) 计算本身的固有误差，主要是热力学参数的准确度造成的。

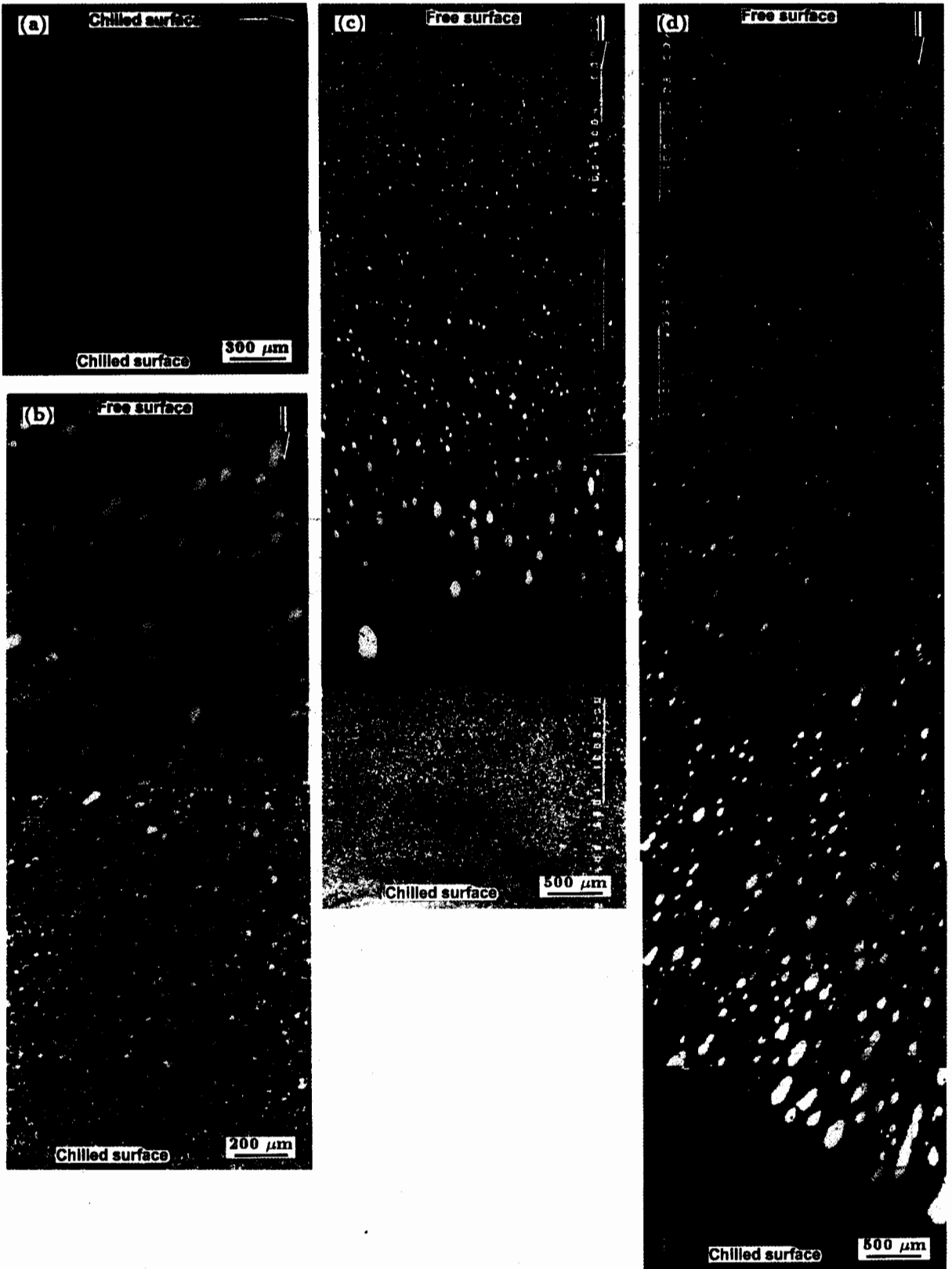


图6 不同厚度的 Al-30%In 薄板整个断面上第二相背散射电子像

Fig.6 Backscattered electron images of indium particles on the whole cross-sections of Al-30%In sheets with various thicknesses (arrows—gravity direction)

(a) $L=1.0$ mm (b) $L=3.0$ mm (c) $L=9.0$ mm (d) $L=14.5$ mm

5 结论

(1) 基于分离粒子法, 建立了一个可以用于实际计算的模拟难混溶合金凝固过程中第二相宏观偏析形成过程的模型. 此模型与实际凝固过程相一致, 能清楚考虑变温条件下所有因素包括形核, 扩散长大, Ostwald 熟化, Brownian 碰撞及运动碰撞的影响.

(2) 模拟结果清晰地反映了第二相宏观偏析的形成过程. 随着薄片厚度的增大, 第二相颗粒的平均尺寸也增大, 同时第二相颗粒的分布变得越来越不均匀. 当薄板较薄时, 液滴的运动速率主要由其 Marangoni 运动速率来控制, 而其 Stokes 沉积速率相比较小, 因此不会引起第二相的下沉, 只是在离激冷面不远的地方形成一定程度的富集. 随着薄板厚度的增大, 第二相液滴的平均尺寸增大, 此时第二相液滴 Stokes 沉积速率逐渐起控制作用, 第二相富集区逐渐从薄板中部向底部移动, 严重时就会造成两相分层结构, 这就是为什么在常规铸造条件下只能得到分层结构的原因.

(3) 第二相体积分数和平均半径在薄板断面分布的模拟结果和实验测量结果吻合较好, 尤其是二者在断面上的变化趋势非常吻合, 反映了本文所建立模型的较好的理论预测能力.

参考文献

[1] Smoluchowski M. *Phys Z*, 1986; 17: 129

- [2] Zhao J Z, Ratke L. *Z Metallkd*, 1998; 89: 241
- [3] Alkemper J, Ratke L. *Z Metallkd*, 1994; 85: 365
- [4] Guo J J, Liu Y, Su Y Q. *Scr Mater*, 2001; 45: 1197
- [5] Guo J J, Liu Y, Jia J. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 363
(郭景杰, 刘 源, 贾 均. 金属学报, 2001; 37: 363)
- [6] Ratke L, Diefenbach S, Prinz B, Ahlborn H. *European Space Agency, Special Publication, ESA SP-333*, 1992: 495
- [7] Heaby R B, Cahn J W. *J Chem Phys*, 1973; 58: 896
- [8] Zhao J Z, Ratke L, Feuerbacher B. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 1998; (6): 123
- [9] Ratke L. *Proc Int Workshop on Systems with a Liquid Miscibility Gap, Bad Honnef 1992*, Oberursel, Germany: DGM-Informationen-Gesellschaft, 1993: 42
- [10] Jia J. *Immiscible Alloys and Their Preparation Techniques*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002: 76
(贾 均. 难混溶合金及其制备技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 76)
- [11] Rogers J, Davis R. *Metall Trans*, 1990; 21A: 59
- [12] Chen Z Q, Dai M G. *Colloid Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1984: 284
(陈宗淇, 戴闻光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984: 284)
- [13] Liu Y. *PhD Dissertation*, Harbin Institute of Technology, 2001
(刘 源. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2001)
- [14] Kupper T, Masbaum N. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 1847
- [15] Markus M, Walter H. *Z Metallkd*, 1999; 90: 363