

## Estudio de la estabilidad térmica de polvo de hierro nanoestructurado en función del tipo de refuerzo (Nb, NbC) y de su contenido<sup>(\*)</sup>

L. Fuentes-Pacheco\*, M. Campos\* y J.M. Torralba\* y \*\*

### Resumen

En los aceros estructurales, una estrategia efectiva para incrementar tanto la resistencia como la tenacidad es disminuir el tamaño de grano, tal y como ponen de manifiesto los aceros microaleados. Para retrasar e incluso inhibir el crecimiento de grano existen dos mecanismos básicos: la presencia de partículas de una segunda fase ("particle pinning") y la presencia de elementos en solución sólida sustitucional ("solute drag"). El efecto de la presencia de NbC para inhibir el crecimiento del grano austenítico está más que demostrado. Sin embargo, no está claro cuál de los dos mecanismos (particle pinning o solute drag) es el más efectivo para retener el grano ferrítico. Para comprobarlo se han preparado polvos de hierro nanoestructurado mediante aleación mecánica, reforzados bien con niobio, bien con NbC. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la estabilidad térmica de la ferrita de dichos polvos en función del tipo de refuerzo (Nb en forma elemental o NbC) y de su contenido.

### Palabras clave

Niobio; Aleación mecánica; Aceros microaleados sinterizados; Estabilidad térmica; Polvo nanoestructurado; Crecimiento de grano ferrítico.

## Thermal stability of nanostructured iron powder as a function of amount and nature of reinforcement (Nb or NbC)

### Abstract

In structural steels, an effective strategy to succeed in increasing both strength and toughness is the grain refining, like in microalloyed steels. To delay or even inhibit the grain growth there are two basic mechanisms: particle pinning and solute drag. The effect of the presence of small particles of NbC to inhibit the austenitic grain growth is well known. However, it is not so clear which mechanism will be more effective to delay ferritic grain growth. In order to confirm it, nanostructured iron powders reinforced with Nb and NbC have been prepared by mechanical alloying. The main objective of this work is, therefore, to study the thermal stability of the nanostructured powder as a function of the reinforce type (elemental Nb or NbC) and its content.

### Keywords

Niobium; Mechanical alloying; Microalloyed sintered steels; Thermal stability; Nanostructured powder; Ferritic grain growth.

## 1. INTRODUCCIÓN

En aceros estructurales, la reducción del tamaño de grano es el único mecanismo que permite un aumento significativo tanto de la resistencia como de la tenacidad del material<sup>[1]</sup>. Este concepto ha sido utilizado con éxito en los aceros microaleados<sup>[2]</sup>, en los que la combinación de tratamientos termomecánicos (ciclos sucesivos de deformación y recrystalización de la austenita) con la presencia de elementos de microaleación (EMAs), proporciona un tamaño medio de grano

ferrítico típicamente de 10  $\mu\text{m}$ , y un tamaño mínimo alcanzable comercialmente de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>. Los elementos de microaleación (Nb, Ti, V) son elementos formadores de carburos/nitruros que precipitan uniformemente en la microestructura dificultando el crecimiento de grano y modificando las condiciones de recrystalización de la austenita.

Los aceros microaleados no se han desarrollado mediante técnicas pulvimetalúrgicas debido a ciertas dificultades técnicas, como son la imposibilidad de realizar tratamientos termomecánicos durante un

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 30 de Septiembre de 2010 y aceptado en su forma final el día 29 de Marzo de 2011.

\* Grupo de tecnología de polvos. Dpto. de Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química, IAAB, Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad, 30. 28911, Leganés. E-mail: [mfuentes@ing.uc3m.es](mailto:mfuentes@ing.uc3m.es), [campos@ing.uc3m.es](mailto:campos@ing.uc3m.es); [torralba@ing.uc3m.es](mailto:torralba@ing.uc3m.es)

\*\* IMDEA-Materials Institute, 28918 Leganés, Spain.

ciclo de sinterización convencional, la dificultad de distribuir uniformemente en la microestructura cantidades tan pequeñas de aleantes, asegurar que los EMAs y el carbono difundan y reaccionen para formar carburos que “pincen” eficazmente los bordes de grano, etc. Sin embargo, también existen otras técnicas ligadas a la metalurgia de polvos que pueden ayudar al desarrollo de estos aceros, como son la aleación mecánica mediante molienda de alta energía para la producción de polvos y las técnicas de sinterización asistidas por presión (hot pressing, spark plasma sintering, etc.) para la consolidación de los mismos.

La molienda mecánica de alta energía<sup>[4 y 5]</sup> es una técnica muy versátil que permite alejar mecánicamente ya sea introduciendo el niobio en forma elemental o directamente en forma de carburos, solucionando el problema de la distribución uniforme de los elementos de aleación. Además, como consecuencia de la elevada deformación, permite la obtención de polvos nanoestructurados<sup>[6-8]</sup>, con lo que el tamaño de grano de los polvos de partida se reduce drásticamente y se activa la sinterización.

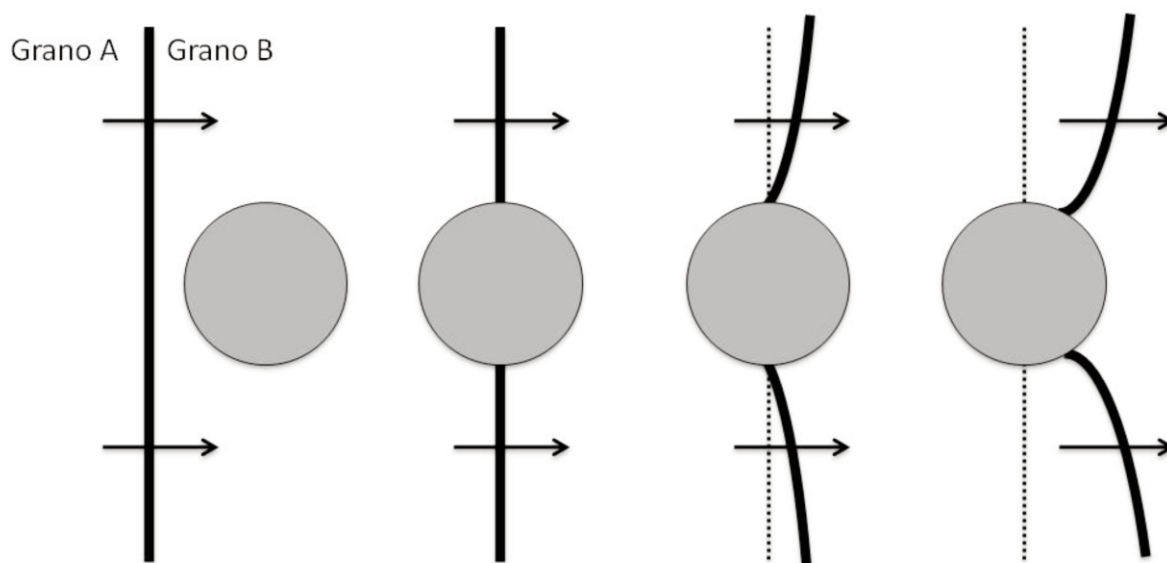
Durante el proceso de consolidación de los polvos se proporciona una activación térmica que lleva a un crecimiento de grano para reducir la energía libre almacenada en borde de grano. Si el objetivo es tener una microestructura lo más fina posible en el material final, es aconsejable conocer la evolución de la nanoestructura de los polvos de partida con la temperatura, esto es, su estabilidad térmica<sup>[9 y 10]</sup>.

Existen fundamentalmente dos fenómenos capaces de inhibir o retrasar el crecimiento de grano: la presencia de pequeñas partículas de una segunda fase (“particle pinning” o “particle drag”) y la presencia de elementos en solución sólida sustitucional (“solute drag” o “impurity drag”).

El efecto de la presencia de partículas de segunda fase en el crecimiento de grano de metales es bien conocido (Fig. 1) y fue expuesto por primera vez por C. Zener<sup>[11]</sup>, aunque desde entonces han sido muchas las variaciones que se han propuesto para su fórmula, como T. Gladman<sup>[12]</sup>.

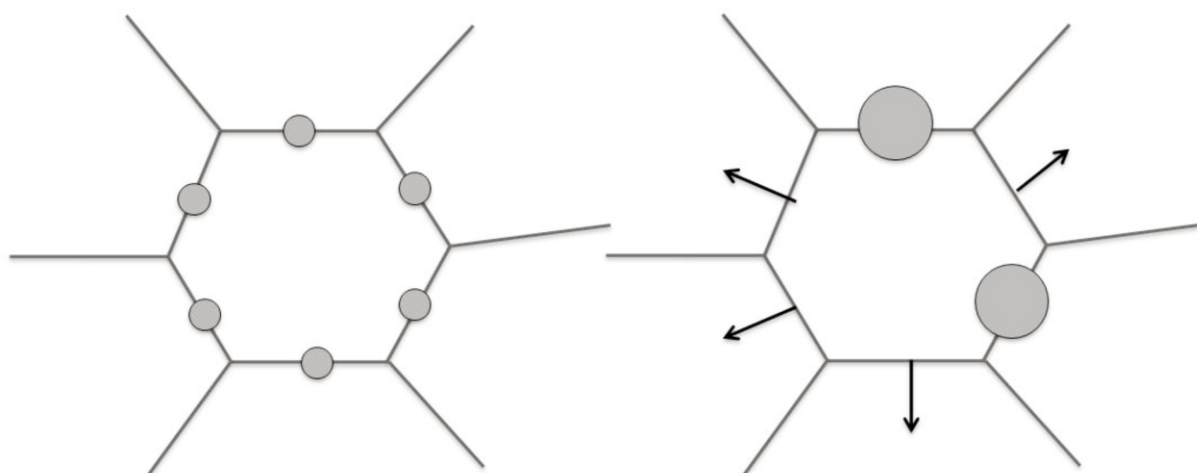
Sin embargo, en todas las aproximaciones teóricas siempre se encuentra una relación directamente proporcional entre el tamaño máximo que debe de tener la partícula para inhibir el movimiento de grano y su fracción en volumen dentro de la microestructura. En efecto, cuanto mayor sea el tamaño de la partícula, mayor será la cantidad de segunda fase necesaria para inhibir uniformemente el crecimiento de grano (Fig. 2).

El efecto de los elementos en solución sólida sustitucional en el crecimiento de grano (“solute drag”) también ha sido previamente estudiado<sup>[13]</sup>, aunque no se ha modelado tanto como el “particle pinning”. En este tipo de aleaciones, existen átomos de soluto en borde de grano, ya sea porque su energía libre es menor en borde de grano que dentro de la red (debido al mayor desorden y menor empaquetamiento dentro del borde de grano), o porque en un estado de equilibrio el contenido de soluto en borde de grano



**Figura 1.** Esquema de la evolución del movimiento de borde de grano en presencia de partículas de segunda fase.

*Figure 1. Evolution of the grain boundary movement in presence of second phase particles.*



**Figura 2.** Ejemplo de la influencia del tamaño de las partículas de segunda fase y su fracción en volumen en el crecimiento de grano. Para una misma fracción en volumen de segunda fase, en el caso de la izquierda el crecimiento de grano se verá inhibido, mientras que en el caso de la derecha el grano crecerá con mayor facilidad.

*Figure 2. Influence of the size and the volume fraction of second phase particles in grain growth. If the volume fraction is the same in both cases, the grain growth in the left side will be inhibited, while in the right side the grain will grow easily.*

y en la matriz tiende a igualarse<sup>[14]</sup>. Al desplazarse el borde de grano, tendrá que “arrastrar” consigo estos átomos de soluto, lo que disminuirá su velocidad de movimiento. El grado de influencia en el crecimiento de grano dependerá de la cantidad de soluto presente, de la velocidad de difusión del soluto y del régimen de movimiento del borde de grano (rápido o lento).

En los aceros microaleados, el efecto de los carburos de niobio para inhibir el crecimiento de grano austenítico está efectivamente contrastado. Sin embargo, no está claro cuál de los dos efectos (particle pinning o solute drag) será más efectivo para retener el grano ferrítico. Para un acero microaleado convencional, conocer y poder predecir el tamaño de grano austenítico cuando va a ser sometido a procesos térmicos y termomecánicos es fundamental para predecir la microestructura y las propiedades mecánicas finales<sup>[15]</sup>. Sin embargo, cuando se parte de polvo microaleado por molienda de alta energía, las propiedades del producto final dependerán de su consolidación y de cómo evoluciona primero el grano ferrítico y posteriormente el grano austenítico. Por ello, este trabajo se centra en el estudio de la estabilidad térmica de los polvos ferríticos reforzados con niobio o NbC mediante molienda mecánica, en función del contenido y del estado de los aleantes (estado fundamental o en forma de carburos). En este caso, es previsible que la evolución estructural dependa primero del nivel de microdeformaciones y del tamaño de dominio cristalino heredados del proceso de obten-

ción, y posteriormente de los mecanismos de retención del crecimiento de grano (“particle pinning” y “solute drag”).

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para estudiar la influencia del contenido en aleantes y del tipo de refuerzo, se propuso el estudio de siete composiciones distintas que se resumen en la tabla I. El polvo de hierro es un polvo atomizado en agua de bajo contenido en oxígeno ( $\leq 0,04$  %) suministrado por Höganäs (ABC 100.30), con un tamaño de partícula medio inicial de 80 micras. Los polvos de niobio y NbC han sido suministrados por Alfa Aesar y poseen un tamaño de partícula inferior a 5 micras.

El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino planetario (Pulverisette 6), bajo atmósfera de argón, con un ratio de bolas: polvo de 15:1, a 400 r.p.m. durante 6,5 h de molienda efectiva. En todos los casos se utilizó un 0,8 % wt de micro-cera como agente controlador del proceso, con el fin de optimizar los procesos de deformación plástica, microsoldadura y fractura de las partículas.

Los recocidos se realizaron en un horno tubular de laboratorio, bajo atmósfera controlada de  $N_2$ -10 %  $H_2$ -0,1 %  $CH_4$ , desde 100 °C hasta 700 °C en intervalos de 100 °C. La velocidad de calentamiento fue de 5 K/min y el tiempo de meseta de 30 min. El

**Tabla I.** Resumen de las composiciones del estudio*Table I. Studied compositions*

Acero	Composición (% en masa)
Referencia	Fe
Incorporación de Nb elemental	Fe + 0,2 % Nb Fe + 0,6 % Nb Fe + 1 % Nb
Incorporación de NbC	Fe + 0,2 % NbC Fe + 0,6 % NbC Fe + 1 % NbC

enfriamiento fue libre en el interior del horno (velocidad inferior a 4 K/min).

Para estudiar la estabilidad térmica del polvo se consideraron el tamaño de dominio cristalino y la microdeformación obtenidos a partir de los difractogramas de rayos-X, realizados en un difractómetro Philips X'Pert (radiación Cu-K $\alpha$ ) y analizados mediante el software libre MAUD. En este estudio se ha considerado sólo el pico de difracción correspondiente al plano (110) del hierro- $\alpha$ , por lo que el análisis de difracción se ha realizado únicamente entre  $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . La diferencia entre el tamaño de dominio cristalino (TDC) calculado utilizando sólo este pico de difracción y utilizando el difractograma completo es prácticamente nula cuando se está cerca del TDC mínimo alcanzable, y conservadora a medida que nos alejamos de él (esto es, se obtienen valores ligeramente superiores a los que se obtienen con el difractograma completo)<sup>[16]</sup>. En el caso de las microdeformaciones, los valores obtenidos considerando sólo este pico también son conservadores (ligeramente inferiores a los que se obtendrían considerando el difractograma completo).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se puede observar la evolución del pico de difracción en función de la temperatura de recocido en la referencia (Fe) y en los polvos con mayor contenido en niobio y NbC. Durante el proceso de molienda, los picos de difracción se ensanchan y su intensidad disminuye como consecuencia de la gran cantidad de defectos que se introducen en el material. El ensanchamiento de los picos, una vez eliminada la influencia del equipo de medida, es debido

a la disminución del tamaño de los granos que difractan y el aumento de la microdeformación a la que están sometidos.

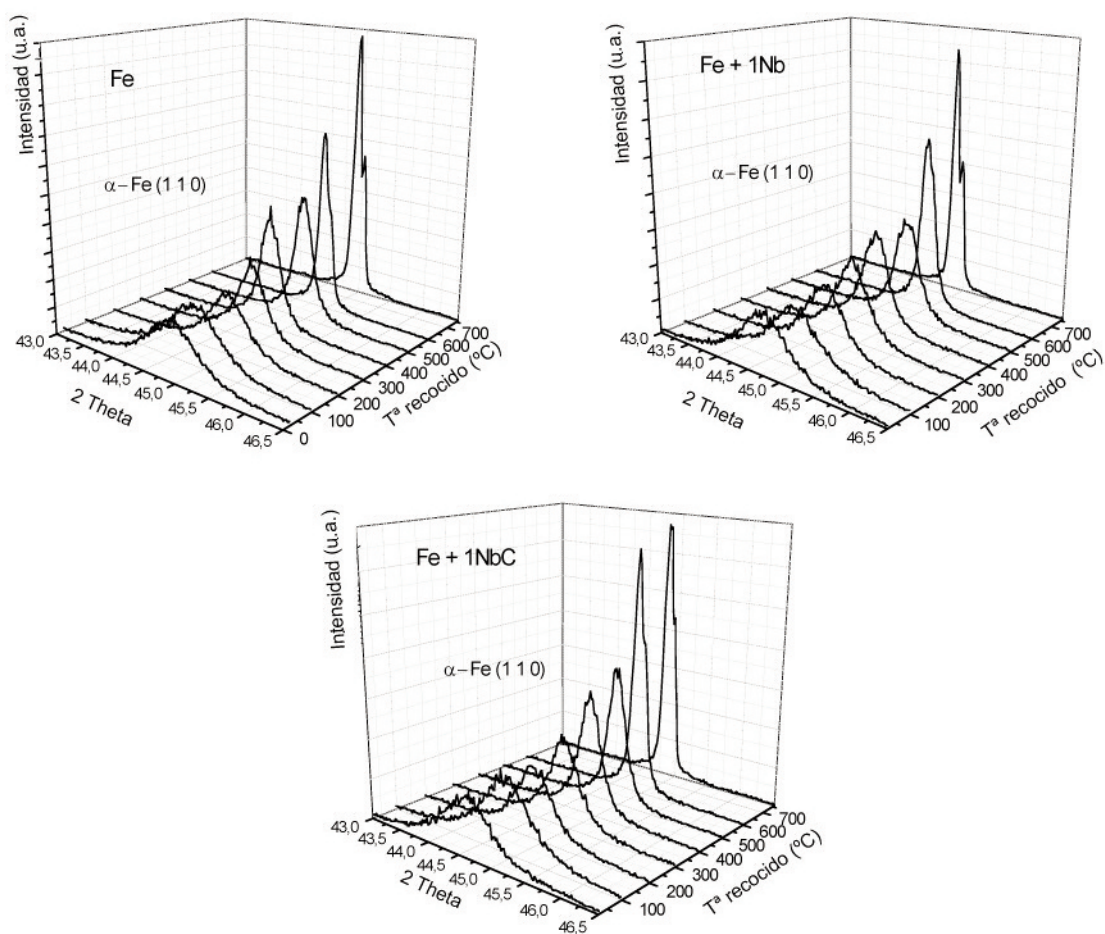
Durante los tratamientos térmicos este proceso se invierte, esto es, a medida que se va relajando la estructura ferrítica (se va eliminando la microdeformación) y va aumentando el TDC, los picos se van estrechando y aumenta su intensidad. Sin embargo, no todos los materiales estudiados evolucionan de la misma manera, debido a la presencia bien de partículas de segunda fase (NbC), bien de niobio en solución sólida.

Las diferencias en la evolución de los picos de difracción pueden estudiarse cuantitativamente a partir de los valores de microdeformación (Fig. 4) y tamaño de dominio cristalino (Fig. 5) obtenidos de su análisis.

El valor de las microdeformaciones es importante a la hora de mantener valores pequeños de tamaño de grano. Existe una microdeformación crítica por encima de la cual el TDC permanece prácticamente constante. Cuando se suministra energía en forma de temperatura, esta se emplea en primer lugar en eliminar la microdeformación, y una vez por debajo del valor crítico el TDC comienza a crecer. Así pues, es necesario asegurar niveles elevados de microdeformación tras la molienda. Las microdeformaciones de todos los materiales disminuyen desde la temperatura más baja de recocido. Todos ellos evolucionan de manera paralela: disminución continua hasta 400 °C, una ligera "meseta" entre 400 y 500 °C y disminución significativa a partir de ahí a valores ya inferiores a  $10^{-3}$ . No se observa una diferenciación clara entre los materiales que contienen NbC. Sin embargo, en aquellos que contienen niobio se observa que los valores de microdeformación se encuentran por encima de los de la referencia, y son tanto mayores cuanto mayor es el contenido en niobio.

La evolución del tamaño de dominio cristalino aparece en la figura 5. El TDC inicial después de la molienda es similar en todos los materiales y aproximadamente igual a 20 nm. Este valor está muy próximo al mínimo alcanzable para el hierro mediante molienda mecánica, 8 nm<sup>[17]</sup>. La presencia de un agente controlador durante el proceso de molienda puede ser la responsable de que el TDC obtenido sea independiente de la composición (considerando la pequeña cantidad de aleantes añadida).

La evolución del TDC con la temperatura de recocido nos muestra que este permanece constante en todos los casos hasta los 400 °C. En ese momento, los materiales que contienen niobio se mantienen con un TDC de alrededor de 40 nm, mientras que la refe-



**Figura 3.** Evolución del pico correspondiente al plano (110) de  $\alpha$ -Fe en función de la temperatura de recocido. Fe puro (arriba, izquierda), Fe+1 % Nb (arriba, derecha) y Fe+1 % NbC (abajo).

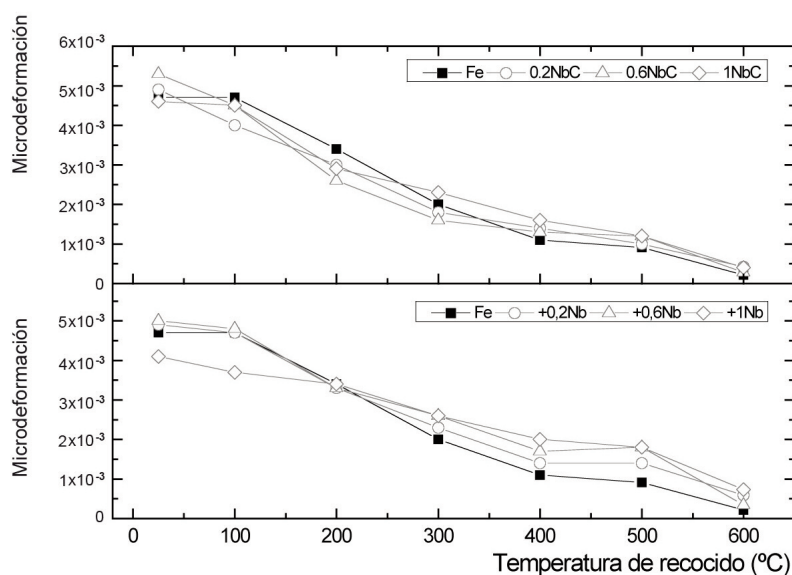
*Figure 3. Evolution of the peak corresponding to plain (110) of  $\alpha$ -Fe as a function of annealing temperature. Pure iron (up, left); Fe+1 % Nb (up, right); and Fe+1 % NbC (down).*

rencia y los que contienen NbC se encuentran ligeramente por encima de 50 nm. Entre 400 y 500 °C el TDC crece una media de 30 nm en todos los casos, manteniéndose la diferencia existente entre aquellos que contienen niobio y los que contienen NbC. Es por encima de los 500 °C cuando el TDC comienza a crecer “libremente” en ausencia prácticamente de microdeformación. Por ello, atendiendo conjuntamente a los valores de TDC y microdeformación, se puede establecer la deformación crítica en  $10^{-3}$ .

A partir de ese momento, una vez que la nanoestructura se ha relajado térmicamente, es cuando empiezan a cobrar importancia los procesos de “particle pinning” y “solute drag”. En el caso de los materiales con presencia de una segunda fase (NbC), el contenido más bajo (un 0,2 % NbC) no es suficiente para dificultar la movilidad de los bordes de grano y

la evolución del TDC es exactamente igual a la de la referencia. Con un 0,6 % NbC la diferencia sigue siendo pequeña (~35 nm) y sólo con un 1 % NbC se llega a ver una diferencia significativa de 100 nm con respecto a la referencia, lo que supone una reducción del TDC del 25 %.

En el caso de los materiales que contienen niobio, tan sólo un 0,2 % Nb es suficiente para que la diferencia con respecto a la referencia sea de 140 nm (una disminución superior al 30 %), y con 0,6 % Nb el TDC ya es inferior a la mitad, consiguiendo mantener un valor de tamaño de dominio cristalino por debajo de 200 nm a 600 °C. En cuanto al material que contiene un 1 % Nb, aunque existe diferencia con el que contiene 0,6 % Nb, es muy pequeña (20 nm) y la evolución es paralela. Este hecho sugiere que añadir cantidades de niobio por encima de estos valo-



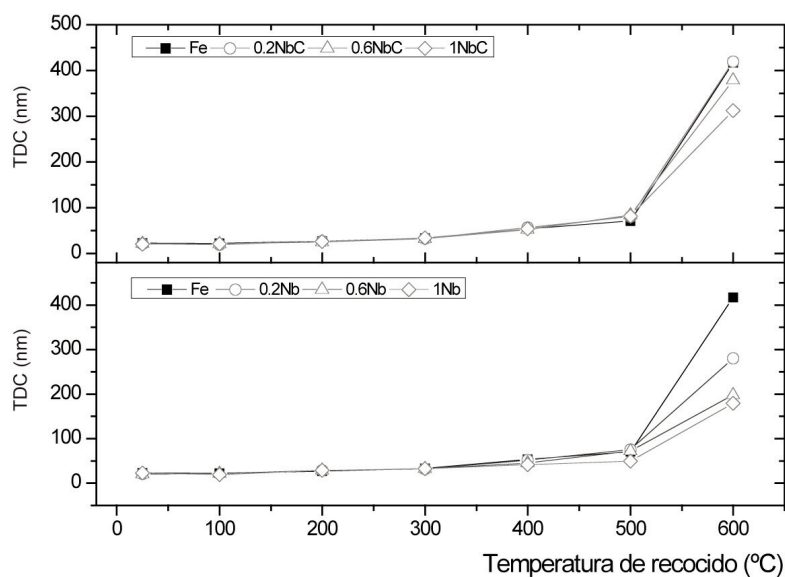
**Figura 4.** Evolución de la microdeformación en función de la temperatura de recocido (°C).

*Figure 4. Evolution of internal strain as a function of annealing temperature (°C).*

res posiblemente no tenga un efecto tan significativo en la evolución del TDC.

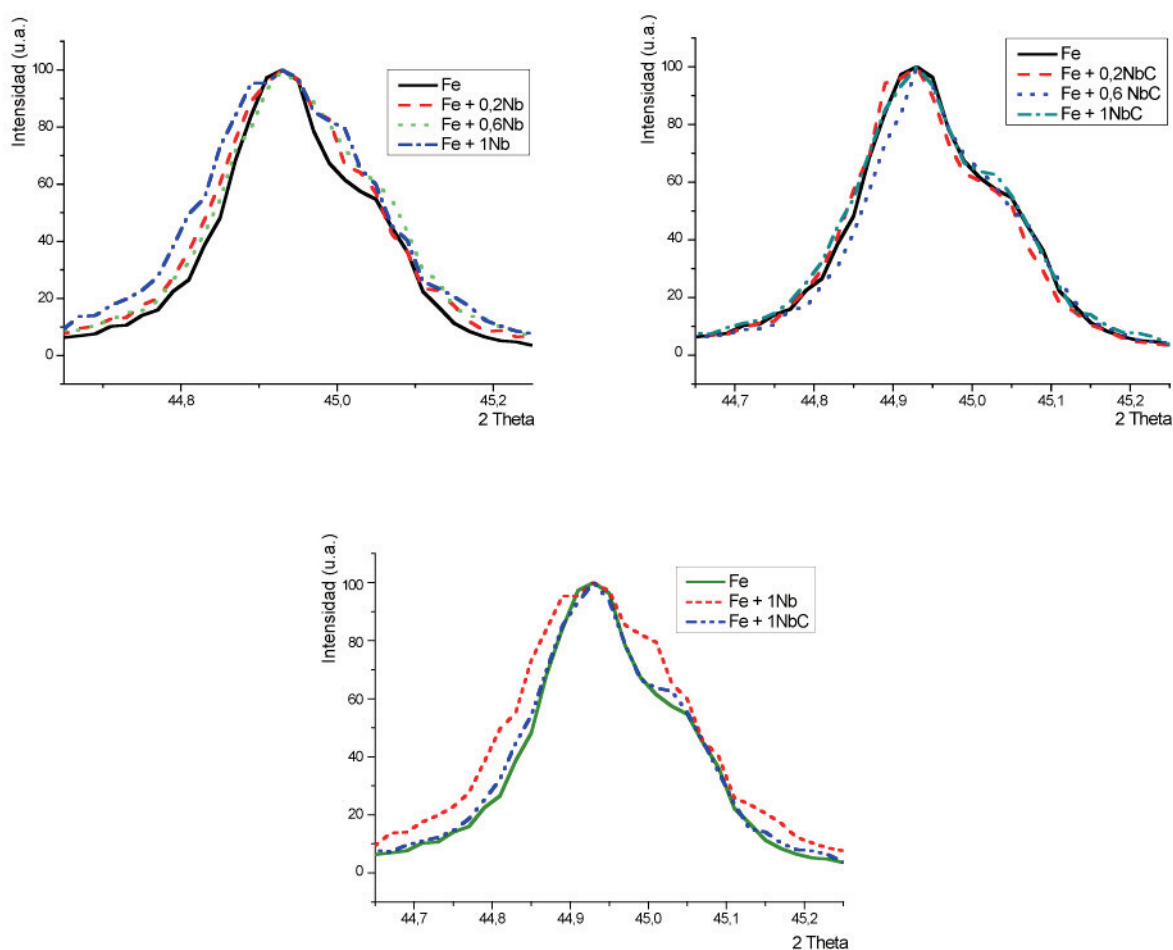
Las diferencias en el TDC entre los distintos materiales tras el recocido a 600 °C son fácilmente reconocibles observando los picos de difracción (Fig. 6). En este caso, una vez eliminada casi por completo

la microdeformación, la diferencia en la anchura de los picos puede ser íntegramente asociada al tamaño de dominio cristalino. Mientras que en los materiales con niobio existe una clara evolución de la anchura del pico con el contenido de niobio, las diferencias entre los que contienen NbC son



**Figura 5.** Evolución del tamaño de dominio cristalino en función de la temperatura de recocido.

*Figure 5. Evolution of crystallite size (nm) as a function of annealing temperature (°C).*



**Figura 6.** Pico correspondiente al plano (110) de los polvos recocidos a 600 °C (normalizado). En función del porcentaje de Nb (arriba, izquierda); en función del porcentaje de NbC (arriba, derecha); comparación con la referencia de los polvos con mayor contenido de refuerzo (abajo).

*Figure 6. XRD peak corresponding to plain (110) of the powders after annealing at 600 °C. As a function of Nb content (up, left); as a function of NbC content (110); comparison of the reference (Fe) with the powders with higher reinforce content (down).*

muy pequeñas. En la parte inferior izquierda de la figura se muestra la comparación entre la referencia y los materiales con mayor contenido en Nb y NbC.

De los resultados obtenidos se desprende que en fase ferrítica el niobio incorporado en forma elemental es mucho más efectivo a la hora de dificultar el crecimiento de borde de grano que las partículas de NbC. En<sup>[18]</sup>, J.C. Rawers *et al.* concluyen tras varios análisis mediante difracción de rayos-X y espectroscopía Mössbauer que tras el proceso de aleación mecánica la concentración de elementos sustitucionales (y también intersticiales) en el interior de los granos es muy pequeña, y que la mayoría de ellos se encuentran en borde de grano. De esta manera, la mayor parte de los átomos de niobio tras la molienda se deberían encontrar en

los bordes de grano, por lo que han de ser “arrastrados” por estos en su movimiento, ralentizando en gran medida su velocidad.

Los resultados obtenidos son consecuentes con los cálculos teóricos realizados por C.R. Hutchinson *et al.*<sup>[19]</sup>. Para un acero con un contenido en niobio del 0,1 %, concluyen que mientras que en la austenita la presencia de NbC puede ser más efectiva para impedir el crecimiento de grano (en función del tamaño de las partículas), en fase ferrita es el niobio quien es más efectivo para dificultar su movimiento mediante el mecanismo de “solute drag”.

Teniendo esto en cuenta, posiblemente la mejor manera de diseñar el material para este tipo de ruta de procesado (vía pulvimetalúrgica) sea introducir niobio elemental y carbono en forma de grafito en

la molienda mecánica. De esta manera habrá niobio libre para impedir el crecimiento de grano ferrítico y partículas de NbC una vez que reaccionen niobio y carbono a las temperaturas de procesado (ya en fase austenítica) para impedir el crecimiento del grano austenítico. Otra posible aproximación sería introducir desde el principio parte en forma de NbC y parte en forma de niobio elemental. En cualquiera de los dos casos, mantener un ratio atómico Nb/C > 1 sería beneficioso para controlar el crecimiento en ambas fases (ferrita y austenita).

#### 4. CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se ha estudiado la estabilidad térmica de los polvos aleados mecánicamente en función del tipo de refuerzo (niobio elemental o NbC) y de su contenido. La estabilidad térmica de los polvos ferríticos microaleados y nanoestructurados por el proceso de obtención de molienda de alta energía, depende de los procesos de relajación y de los mecanismos de pinzamiento del borde de grano que proporcionan los carburos de niobio o el propio niobio disuelto en el borde de grano.
- La relajación térmica del polvo se produce de una forma prácticamente completa a los 500 °C. Los sistemas de aleación estudiados muestran una microdeformación crítica de  $10^{-3}$ , a partir de la cual son dominantes los mecanismos de retención de borde de grano por presencia de otros elementos en la red anfitrión (en este caso Fe- $\alpha$ ).
- Del análisis de los resultados se puede concluir que el niobio elemental se muestra más efectivo para retrasar el crecimiento de grano ferrítico vía “solute drag” que las partículas de carburo de niobio vía “particle pinning”.
- En cuanto a la influencia del contenido de aleantes, en el caso del hierro reforzado con NbC, no se observan reducciones considerables del TDC salvo para contenidos del 1 % NbC (lo que supone una reducción del TDC del 25 % con respecto a la referencia tras recocido a 600 °C). Sin embargo, en las mismas condiciones, la incorporación de niobio elemental ha resultado ser más efectiva. Considerando adiciones de solo 0,2 % Nb, se alcanzan valores de TDC inferiores que con 1 % NbC, manteniéndose por debajo de la mitad del TDC del polvo de hierro de la referencia con un 0,6 % Nb.

#### Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Comunidad de Madrid por su financiación a través del proyecto ESTRUMAT y del programa para contratación de investigadores PIA, así como al Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto ENE2009-13766-C04-03.

#### REFERENCIAS

- [1] B.K. Panigrahi, S. Mishra y S. Sen, *Trans. of the Indian Inst. of Metals*, 39 (3) (1986) 241-272.
- [2] T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, Ed. Ashgate Publishing with The Institute of Materials, 1997, pp. 19-78.
- [3] H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 21 (2005) 1.293-1.302.
- [4] D. L. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* 49 (2004) 537-560.
- [5] C.C. Koch, O.B. Cabin, C.G. McIamey y J.O. Scarbough, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1.017-1.019.
- [6] H. J. Fecht, *NanoStruct. Mater.* 6 (1995) 33-42.
- [7] C.C. Koch, *NanoStruct. Mater.* 9 (1997) 13-22.
- [8] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill y W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1.751-1.761.
- [9] C.H. Moelle y H. J. Fecht, *NanoStruct. Mater.* 6 (1995) 421-424.
- [10] E. Bonetti, L. del Bianco, L. Pasquín y E. Sampaolesi, *NanoStruct. Mater.* 12 (1999) 685-688.
- [11] C. Zener. Private communication to C.S. Smith. *Tran. Amer. Inst. Min. Metall. Engres.* 175 (1953) 15-51.
- [12] T. Gladman, *Proc. of the Royal Society of London*, 294, Issue 1438 (1966) 298-309.
- [13] K. Lücke y H.P. Stüwe, *Recovery and Recrystallization in Metals*. Ed. Interscience Publications, 1963, pp. 171-210.
- [14] J.W. Cahn, *Acta Metall.* 10 (1962) 789-798.
- [15] D. San Martín, F.G. Caballero, C. Capdevila y C. García de Andrés, *Rev. Metal. Madrid* 42 (2006) 128-137.
- [16] Y.H. Zhao, H.W. Sheng y K. Lu, *Acta Mater.* 49 (2001) 365-375.
- [17] F. A. Mohamed, *Marter. Sci. Eng.* A354 (2003) 133-139.
- [18] J.C. Rawers, R. Krabbe, D.C. Cook y T.H. Kim, *NanoStruct. Mater.* 9 (1997) 145-148.
- [19] C.R. Hutchinson, H.S. Zurob, C.W. Sinclair, y J.M. Brechet, *Scripta Mater.* 59 (2008) 635-637.