# X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem "METALNI I NEMETALNI MATERIJALI" Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.

# UTICAJ MIKROSTUKTURNIH PROMENA NA OSOBINE HLADNO DEFORMISANOG SINTEROVANOG BAKRA I Cu-Au LEGURE TOKOM IZOHRONOG ŽARENJA

# EFFECT OF MICROSTRUCTURAL CHANGES ON PROPERTIES OF COLD DEFORMED SINTERED COPPER AND Cu-Au ALLOY DURING THE ISOCHRONAL ANNEALING

# Ivana Marković, Svetlana Nestorović, Desimir Marković, Dragana Živković Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru VJ 12, 19210 Bor, Srbija

#### Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

## SAŽETAK

U ovom radu je ispitivan uticaj žarenja na mikrostrukturu i promene u tvrdoći, mikrotvrdoći i električnoj provodnosti hladno deformisanog ( $\varepsilon$ =40%) sinterovanog bakra i Cu-4at.%Au legure. Uzorci bakra i Cu-4at.%Au legure su dobijeni sinterovanjem, nakon čega su predzavršno valjani, kaljeni i završno valjani stepenom deformacije od 40%. Izohrono žarenje je izvedeno na temperaturama iz intervala 60°C do 700°C. Sinterovana Cu-4at.%Au legura je ostvarila dvostepeni porast tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti na račun pojave efekta ojačavanja žarenjem. Utvrđena je korelacija između mikrostrukturnih promena i promena osobina.

Ključne reči: bakar, legura Cu-4at.%Au, efekt ojačavanja žarenjem

## ABSTRACT

This paper studies the effect of annealing on the microstructure and hardness, microhardness and electrical conductivity changes of cold deformed ( $\varepsilon$ =40%) sintered pure copper and Cu-4at.% Au alloy. The samples of pure copper and Cu-4at.%Au alloy were obtained by sintering, followed by prefinal rolling, quenching and final rolling with 40% reduction. Isochronal annealing was performed from 60°C to 700°C. The sintered Cu-4at.%Au alloy has made a two-step increase in hardness, microhardness and electrical conductivity due to anneal hardening effect. The correlation between the microstructural changes and changes in properties was established.

Keywords: copper, alloy Cu-4at.% Au, anneal hardening effect

#### 1. UVOD

Kada se hladno deformisani  $\alpha$  čvrsti rastvori nekih bakarnih legura žare na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije, oni ojačavaju. Ovaj efekat je pronađen u  $\alpha$ - mesinzima, Cu-Al, Cu-Ni i u još nekoliko drugih čvrstih rastvora na bazi bakra i naziva se ojačavanje žarenjem[1-4]. Maksimalna temperatura na kojoj ojačavanje žarenjem može da se detektuje u

bakarnim legurama je oko 300°C, jer se na višim temperaturama istovremeno odvijaju oporavljanje i rekristalizacija, maskirajući reakciju ojačavanja [5].

Na osnovu pregleda literature mogu se sumirati opšte karakteristike efekta ojačavanja žarenjem: (i) Efekat ojačavanja žarenjem se sa vremenom javlja preko dva stadijuma; (ii) Veličina ojačavanja žarenjem raste sa porastom stepena prethodne hladne deformacije; (iii) Intenzivnije ojačavanje žarenjem se javlja kod sitnozrnijih materijala, a uopšte se ne javlja kod monokristala; (iv) Porast ojačavanja se javlja bliže granicama zrna u odnosu na unutrašnjost zrna; (v) Sa vremenom žarenja, porast u gustini i smanjenju električne otpornosti se odvija preko dva stadijuma; (vi) Ojačavanje je takođe registrovano u čistim metalima, pri čemu se smatra da odgovara prvom stadijumu ojačavanja [3, 4, 6-8].

Pregledom dostupne literature nije pronađeno da su istraživačke grupe, koje su se bavile istraživanjima ovog ojačavajućeg mehanizma, proučavale efekt ojačavanja žarenjem na sinterovanim bakarnim legurama, a takođe pronađeno je jako malo literaturnih podataka o njegovom intenzitetu i mehanizmu u livenim Cu-Au legurama. Zbog toga je osnovni cilj istraživanja ovog rada proučavanje intenziteta ojačavanja žarenjem u sinterovanoj Cu-4at.%Au (Cu-4Au u daljem tekstu) leguri, kao i upoređenje poboljšanja svojstava Cu-4Au legure u odnosu na čist bakar, tokom kompleksne termomehaničke obrade, kojom je intenziviran efekt ojačavanja žarenjem.

# 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazne sirovine u procesu dobijanja sinterovanih uzoraka je korišćen elektrolitički bakarni prah (Cu>> ili je jednako 99,7%;  $O_2<0,07\%-0,08\%$ ) i prah zlata čistoće 99,934%. Dobijanje sinterovanih uzoraka je realizovano preko sledećih faza:mešanje i homogenizacija prahova, presovanje prahova, sinterovanje otpresaka.

Mešanje i homogenizacija smeše prahova je izvedena u troosnom mikseru "Turbula T2F", u trajanju od 2 h sa ciljem postizanja ravnomerne i fine raspodele komponenti i dobrog stepena homogenizacije.Presovanje elementarnog bakarnog praha i homogene smeše bakarnog i zlatnog praha je izvršeno u jednostranoj hidrauličnoj presi "Mohr & Federhaff & Losenhausen", pri pritisku presovanja od 360 MPa, bez dodatka podmaznih sredstava. Upotrebljeni alat za izradu otpresaka je bio pravougaonog poprečnog preseka, dimenzija 12 mm x 30 mm.Sinterovanje otpresaka je izvršeno u "T-40/600" cevnoj peći u redukcionoj atmosferi struje vodonika. Sinterovanje je obavljeno na temperaturi od 850°C u trajanju od 1 h, nakon čega je hlađenje sinterovanih uzoraka do 200°C izvršeno u struji vodonika još narednih 1 h, da bi se sprečila oksidacija na višim temperaturama. Dalje hlađenje uzoraka do sobne temperature je izvršeno na vazduhu.

Nakon dobijanja sinterovanih uzoraka bakra i Cu-4Au legura izvršena je ista termomehanička obrada koja se sastojala iz sledećih faza: predzavršno valjanje, zagrevanje i kaljenje, završno valjanje i izohrono žarenje hladno deformisanih uzoraka.

Predzavršno valjanje sinterovanih i livenih uzoraka je izvršeno na "Marshall Richard" mašini za valjanje stepenom deformacije od 45%. Predzavršno valjani uzorci bakara i Cu-4Au legure su dalje žareni na 500°C u trajanju od 45 minuta u "T 40/600" cevnoj peći u redukcionoj atmosferi vodonika, nakon čega su zakaljeni u vodi sa ledom. Cilj ovog žarenja je da se u sinterovanoj leguri obezbedi formiranje nesređenog  $\alpha$  čvrstog rastvora zlata u bakru.Iako je sistem Cu-Au tipičan predstavnik za proučavanje red-nered faznih transformacija koje doprinose poboljšanju mehaničkih osobina, na osnovu dijagrama stanja, bakarna legura izabrana za ovo ispitivanje sa 4 at.% zlata je neuređeni ili sređeni čvrsti rastvorkratkog dometa, i sređivanje dugog dometa se ne dešava u njoj[9].Nakon kaljenja, izvršeno je završno

valjanje na "Marshall Richard" mašini za valjanjesa stepenom deformacije od 40%.Završno valjani uzorci sinterovanog bakra i Cu-4Au legure su bili podvrgnuti stepenastom izohronom žarenju, koje je obavljeno u "Heraeus K 1150/2" elektrootpornoj peći na vazduhu na temperaturama iz intervala 60°C do 700°C, u trajanju od po 30 minuta. Uzorci su prvo žareni na nižim temperaturama, a zatim na sledećoj višoj temperaturi u skokovima od po 20°C do temperature žarenja od 350°C, nakon čega su temperature povećavane za po 50°C do 700°C.

Nakon svake faze eksperimenta su određene mehaničke, električne i strukturne karakteristike ispitivanih uzoraka. Ispitivanja mehaničkih karakteristika obuhvatila su merenja tvrdoće i mikrotvrdoće primenom standardizovanih metoda merenja po ASTM E384 standardu [10]. Tvrdoća je merena primenom Vikersove metode na tvrdomeru "VEB Leipzig" pri opterećenju od 5 kgf i vremenu trajanja opterećenja od 15 s. Mikrotvrdoća je određena na tvrdomeru "PMT 3" primenom Vikersove metode, pri opterećenju od 100 gf i trajanju opterećenja od 15 s. Električna svojstva su praćena merenjem električne provodnosti. Za ova merenja je korišćen uređaj za merenje električne provodnosti "Institut dr. Förster - Sigmatest 2.063", koji meri električnu provodnost nemagnetnih materijala preko promene kompleksne impedanse merne sonde. Mikrostrukturna analiza je obavljena primenom optičke mikroskopije (LOM) i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS). Za optičku mikroskopiju je korišćen "Carl Zeiss Jena EPITYP 2" optički mikroskop za uvećanja od 500 puta i optički mikroskop "Reichert MeF2" za uvećanja od 1000 puta. SEM analiza je izvršena na skenirajućem elektronskom mikroskopu "Jeol JSM 6610LV", koji poseduje SE, BSE, CL i EDS detektore.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Važan uticaj mikrostrukture na fizičke i mehaničke osobine, čine metalografska ispitivanja osnovom za razumevanje i analizu poboljšanja mehaničkih osobina materijala. Zbog toga su na slikama 1 i 2 date SEM, odnosno LOM mikrofotografije sinterovanih uzoraka bakra i Cu-4Au legure nakon završnog valjanja stepenom deformacije od 40%.



Slika 1. SEM mikrofotografije posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40% (a) Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 3000x; (b) Cu-4Au, ravan paralelna sa pravcem valjanja, 2000x;



Slika 2. Optičke mikrofotografije posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40% (a) Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 500x; (b) Cu-4Au, ravan paralelna sa pravcem valjanja, 1000x;

Sa slika 1 i 2 se zapaža da su zrna u ravni normalno na pravac valjanja spljoštena i jasno uočljiva, sa definisanim granicama zrna. Zrna u ravni paralelnoj pravcu valjanja su izdužena i poravnana u istom pravcu, ali bez jasno definisanih granica. Tokom valjanja, dislokacije se kreću po ravni klizanja, uzrokujući korake kao rezultat ukrštanja ravni klizanja sa kristalnom površinom. Ovi koraci tzv. linije klizanja ili tragovi klizanja su prikazani na mikrofotografijama završno valjane Cu-4Au legure na slikama 1b i 2b. Duge i ravne linije klizanja su jasno uočljive u kristalnim zrnima Cu-4Au legure, a njihovo postojanje pokazuje da plastično tečenje nije uniformno.

Nakon završnog valjanja stepenom deformacije od 40% sinterovani uzorci bakra i Cu-4Au legure su podvrgnuti izohronom žarenju u cilju praćenja promena osobina i proučavanja efekta ojačavanja žarenjem u Cu-Au legurama. Na slici 3 je prikazana zavisnost tvrdoće završno valjanog bakra i Cu-4Au legure od temperature izohronog žarenja.



*Slika 3. Zavisnost tvrdoće završno valjanog bakra i Cu-4Au legure od temperature izohronog žarenja* Tvrdoća završno valjanog sinterovanog bakra se neznatno menja do 280°C, nakon čega dolazi do naglog pada vrednosti tvrdoće kao posledica rekristalizacije.

Kada se završno valjana sinterovana Cu-4Au legura žari na nekoj temperaturi iz temperaturnog intervala 60°C-350°C, vrednosti tvrdoće rastu kao rezultat pojave efekta ojačavanja žarenjem. Povećanje tvrdoće se odvija preko dva stadijuma, koji odgovaraju primarnom i sekundarnom ojačavanju. Tokom žarenja na temperaturama nižim od 200°C, primetno je primarno ojačavanje. Nakon primarnog ojačavanja, tvrdoća lagano opada, a zatim se javlja sekundarno ojačavanje u intervalu od 200°C do 350°C. Vrednost tvrdoće završno valjane sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40% je iznosila 125 HV5, i ojačavanjem u prvom stadijumu je porasla na 142 HV5. Nakon malog pada vrednosti tvrdoće, ona ponovo raste tokom druge faze ojačavanja, kada dostiže maksimum od 147 HV5 nakon žarenja na 260°C.

Mehanizam ojačavanja žarenjem u bakarnim legurama još uvek nije dovoljno proučen, ali se na osnovu pregleda dostupne literature mogu navesti dve najprihvatljivije teorije za njegovo objašnjenje: sređivanje kratkog dometa i segregacija rastvorenih atoma na greškama u rešetki, prvenstveno na dislokacijama. Tako Bader i saradnici [9] navode da se u prvom stadijumu ojačavanja promena osobina javlja kao posledica migracije vakancija, obrazovanja njihovih klastera i poništavanja vakancija na dislokacijama. Takođe i usled migracije deformacijom uzrokovanih intersticijala, njihovog okupljanja na dislokacijama i oko rastvorenih atoma, i poništavanja intersticijala na dislokacijama i usled rekombinacije sa vakancijama. Svi ovi kratko dometni difuzioni procesi uslovljavaju porast sređivanja kratkog dometa, ali se ne završavaju u prvom stadijumu već nastavljaju da se dešavaju i u drugom stadijumu ojačavanja. U drugom stadijumu ojačavanja, ipak najveći uticaj na promenu osobina ima segregacija rastvorenih atoma na greškama u rešetki, prvenstveno na dislokacijama [3-6].



Slika 4. Zavisnost mikrotvrdoće završno valjanog bakra i Cu-4Au legure od temperature izohronog žarenja

Na osnovu krivih datih na slici 4, koje prikazuju zavisnost mikrotvrdoće završno valjanih uzoraka od temperature žarenja, zapaža se da se,takođe,u temperaturnom intervalu žarenja od 60°C do 350°C javlja znatan porast vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisane sinterovane Cu-4Au legure u odnosu na vrednosti mikrotvrdoće završno valjanog bakra posle žarenja.Tokom žarenja na temperaturama nižim od 200°C, primetno je primarno ojačavanje. Nakon primarnog ojačavanja, mikrotvrdoća lagano opada, a zatim se javlja sekundarno

ojačavanje u intervalu od 200°C do 350°C. Tek na temperaturama žarenja iznad 350°C dolazi do intenzivnijeg pada mikrotvrdoće, kao posledice početka procesa rekristalizacije.

Vrednost mikrotvrdoće završno valjane sinterovane Cu-4Au legure deformisane sa 40% je iznosila 161 HV0,1 i ojačavanjem u prvom stadijumu je porasla na 177 HV0,1. Nakon malog pada vrednosti mikrotvrdoće ona ponovo raste tokom drugog stadijuma ojačavanja kada dostiže maksimum od 189 HV0,1 nakon žarenja na 240°C.

Mikrotvrdoća završno valjanog bakra blago naglo pada posle žarenja na 280°C kao posledica rekristalizacije.



Slika 5. Zavisnost električne provodnosti završno valjanog bakra i Cu-4Au legure od temperature izohronog žarenja

Za završno valjanu Cu-4Au leguru se zapaža dvostepeni porast vrednosti električne provodnosti u intervalu žarenja od 60°C do 350°C. U temperaturnom opsegu 200°C-350°C, gde takođe i vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće pokazuju značajan porast, primetan je i nagli porast vrednosti električne provodnosti završno valjanih uzoraka sinterovane Cu-4Au legure. Ovaj porast ukazuje na siromašenje čvrstog rastvora na zlatu tokom žarenja, usled segregacije atoma zlata na dislokacijama. Slični rezultati su prezentovani od strane Badera i saradnika [4]. Dalje žarenje na višim temperaturama od 350°C-400°C izaziva rekristalizaciju, smanjenje gustine dislokacija i rast nedeformisanih zrna, što uslovljava dalji porast električne provodnosti [11]. Međutim, može da se zapaziti da električna provodnost završno valjanesinterovane Cu-4Au legure opada posle žarenja iznad 500°C.

U toku žarenja do oko 300°C zapaža se blagi porast električne provodnosti hladno valjanog bakra usled smanjenja elektronskog rasejanja na vakancijama, jer se vakancije formirane kaljenjem i tokom procesa deformacije uklanjaju u toku žarenja [12]. U toku žarenja hladno deformisanog bakra na temperaturama višim od 300°C, rekristalizacija i stvaranje novih zrna značajno smanjuju gustinu dislokacija i prisustvo površinskih grešaka, pa i elektronsko rasipanje na dislokacijama i površinskim greškama slabi izazivajući porast električne provodnosti.

Slike 6a i 6c pokazuju SEM mikrofotografije sinterovane Cu-4Au legure završno valjane sa 40% posle žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta.



Slika 6. SEM-EDS analiza sinterovane Cu-4Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40% i žarenja na 260°C u trajanju od 30 min (a) SEM mikrofotografija sa naznačenom linijom duž koje je sa leve na desnu stranu urađena EDS analiza, ravan normalna na pravac valjanja, 2000x; (b) Promene u sadržaju zlata duž naznačene linije na slici a; (c) SEM mikrofotografija, ravan paralelna sa pravcem valjanja, 3000x;

Žarenje na temperaturi od 260°C završno valjane sinterovane Cu-4Au legure sa stepenom deformacije od 40% izaziva značajnopoboljšanje mehaničkih osobina i porast električne provodnosti, ali prikazane mikrofotografije ne pokazuju značajne razlike u odnosu na deformisanu mikrostrukturu (slike 1b i 2b). Zrna su još uvek izdužena u pravcu valjanja i deformisana struktura je i dalje vidljiva. Mikrostruktura uzdužnog preseka (slika 6c) pokazuje da su tragovi deformacije još uvek vidljivi.

Linija duž koje je izvršena linijska EDS analiza je prikazana na slici 6a, dok slika 6b pokazuje promenu sadržaja zlata unutar zrna završno valjane sinterovane Cu-4Au legure deformisane sa 40% posle žarenja na 260°C, sa rastojanjem od početka linije. Može se videti da sadržaj zlata varira od 3,7 at.% do 6 at.%. Ova nehomogenost u sadržaju zlata potvrđuje obogaćivanje i osiromašenje određenih oblasti rastvorenim atomima, zbog segregacije atoma zlata na dislokacijama i lokalnog sređivanja.



Slika 7. SEM mikrofotografije završno valjanih uzoraka deformisanih sa 40% posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) sinterovane Cu-4Au legure,2000x;



Slika 8. Optičke mikrofotografije završno valjanih uzoraka deformisanih sa 40% posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) sinterovane Cu-4Au legure, 1000x;

Na slici 7 su prikazane SEM mikrofotografije, dok su na slici 8 prikazane optičke mikrofotografije sinterovanog bakra i Cu-4Au legure posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta.

Rekristalizacija je termalno aktiviran proces, koji se sastoji od stvaranja nenapregnutih zrna i njihovog rasta na račun deformisane osnove. Pokretačka sila je elastična energija dislokacija stvorenih tokom deformacije [13]. U toku rekristalizacije dolazi do poništavanja tačkastih grešaka i dislokacija usled migracije granica zrna pod velikim uglom i redukcije površine granica zrna usled rasta zrna [14].Na svim mikrofotografijama se zapaža rekristalisana struktura. Centri novih poligonalnih zrna su nastali u oblastima maksimalno akumulirane energije, tj. u oblastima sa najvećim brojem defekata (na granicama zrna, subzrna, na trakama deformacije) [15, 16].

# 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu sprovedenog eksperimenta mogu se izvesti sledeći zaključci:

 Kod hladno valjane sinterovane Cu-4Au legure nakon žarenja na temperaturama iz intervala 60°C-350°C dolazi do pojave efekta ojačavanja žarenjem koji se manifestovao znatnim porastom tvrdoće (za 22 HV5), mikrotvrdoće (za 28 HV0,1) i električne provodnosti (za 0,53 MSm<sup>-1</sup> posle žarenja na 260°C).

- Efekat ojačavanja žarenjem se ostvaruje preko dva stadijuma primarnog i sekundarnog ojačavanja, a najbolja kombinacija osobina je postignuta nakon žarenja u drugom stadijumu na 260°C.
- Linijska EDS analiza je pokazala veliku nehomogenost u sadržaju zlata, što je dovedeno u vezu sa segregacijom atoma zlata na greškama u rešetki, usled čega dolazi do siromašenja nekih oblasti na zlatu, kao i bogaćenju nekih drugih oblasti atomima zlata, što bi moglo da se dovede u vezu sa segregacijom atoma zlata, odnosno sa pojavom efekta ojačavanja žarenjem.
- Završno valjani sinterovani bakar pokazuje tipično ponašanje za hladno deformisane materijale omekšava u toku žarenja.

## 5. ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj pomoći preko projekta TR34003.

## 6. LITERATURA

- Varschavsky A., DonosoE.: DSC Evaluations in f.c.c. solid solutions of short-range-order kinetics as influenced by bound vacancies, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 63(2)(2000) 397-413.
- [2] Varschavsky A., Donoso E.: Short-range-ordering kinetics of Cu-5at%Zn influenced by solute-vacancy complexes and cold rolling, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 65(1)(2001) 185-195.
- [3] VitekJ.M., WarlimontH.: The mechanism of anneal hardening in dilute copper alloys, Metallurgical Transactions A, 10(1979) 1889-1892.
- [4] Bader M., Eldis G.T., Warlimont H.: The mechanisms of anneal hardening in Cu-Al alloys, Metallurgical Transactions A, 7(1976) 249-255.
- [5] W.B. Lee, B.J. Duggan, Anneal hardening in α-brass, Metals Technology, 10(1983) 85-88.
- [6] S. Miura, T. Tajima, Effect of grain boundaries on anneal hardening in Cu-Al alloy, Metal Science, 12(4)(1978) 183-191.
- [7] Nestorović S., Marković I., Marković D.: Influence of thermomechanical treatment on the hardening mechanisms and structural changes of a cast Cu-6.6wt.%Ag alloy, Materials and Design, 31(2010) 1644-1649.
- [8] Nestorović S., Marković D.: Influence of alloying on the anneal hardening effect in sintered copper alloys, Materials Transactions JIM, 40(3)(1999) 222-224.
- [9] Rösner H., Kuhlmann O., Nembach E.: Dislocation configurations in ordered copper-10 at.% gold solutions, Materials Science and Engineering A, 242(1998) 296-298.
- [10] ASTM E384-10, Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials, ASTM International, West Conshohocken, USA, 2010.
- [11] Zhu D., Tang K., Song M., Tu M.: Effects of annealing process on electrical conductivity and mechanical property of Cu-Te alloys, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16(2)(2006) 459-462.
- [12] WuZ.W., LiuJ.J., ChenY., MengL.: Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of Cu-12 wt.% Fe microcomposite annealed at different temperatures, Journal of Alloys and Compounds, 467(2009) 213-218.
- [13] LuY., MolodovD.A., GottsteinG.: Recrystallization kinetics and microstructure evolution during annealing of a cold-rolled Fe-Mn-C alloy, ActaMaterialia, 59(2011) 3229-3243.

- [14] RiosP.R., JrF.S., SandimH.R.Z., PlautR.L., PadilhaA.F.: Nucleation and growth during recrystallization, Materials Research, 8(3)(2005) 225-238.
- [15] ZlatevaG., MartinovaZ.: Microstructure of metals and alloys, An Atlas of Transmission Electron Microscopy Images, Taylor and Francis Group, LLC, 2008.
- [16] JosephG., KundigK.J.A.: Copper: its trade, manufacture, use, and environmental status, 2<sup>nd</sup> edition, ASM International, Ohio, USA, 2001.