

Mejoramiento del proceso de granallado para resortes de ballesta utilizando medición de esfuerzos residuales por difracción de rayos x*

Improving the shotblasting process for making crossbow springs using x-ray diffraction for measuring residual strength

Héctor Hernández¹, Alexander Viloria², Yulieth Arango³, Físico, MSc. Augusto Jiménez⁴, Henry Mendoza⁵, Jhon J. Cadena⁶.

RESUMEN

Se midieron diferentes perfiles de esfuerzos residuales por difracción de rayos X en las zonas cercanas a la superficie de un acero AISI-SAE 5160H empleado en la fabricación de resortes de ballesta, utilizando diferentes condiciones de granallado y desarrollando un diseño de experimentos para encontrar condiciones de proceso que ofrezcan intensidades Almen y perfiles de esfuerzos residuales en compresión adecuados. Por último, se escogieron las combinaciones de variables que tienden a presentar los resultados más adecuados bajo los parámetros utilizados en el estudio realizado, con el fin de fabricar resortes bajo las mismas condiciones y finalmente ciclarlos y determinar su comportamiento en pruebas de fatiga.

PALABRAS CLAVES: difracción de rayos X, esfuerzos residuales, fatiga, fatiga-fretting, granalla, granallado, probeta Almen, SEM.

ABSTRACT

Different residual strength profiles were measured by X-ray diffraction in areas close to the surface of AISI-SAE 5160H steel used in making crossbow springs. Different shotblasting conditions were used and an experimental design was developed for finding process conditions offering suitable Almen intensity and residual strength profile when compression was applied. The combination of variables was chosen which tended to present the most suitable results within the parameters used in making springs in the same conditions, cycle them and determine their behaviour in fatigue tests.

KEY WORDS: X-ray diffraction, residual strength, fatigue, fatigue-fretting, shotblasting, almen, SEM.

Recibido: Septiembre 29 de 2004

Aceptado: Noviembre 24 de 2004

1. Introducción

El granallado es comúnmente utilizado a nivel industrial para generar superficies deformadas plásticamente en componentes que se encuentran sometidos a cargas cíclicas o que sean susceptibles de presentar fallas por corrosión bajo esfuerzos (*Stress Corrosion*)[1], este proceso es controlado o monitoreado durante su ejecución por medio de la probeta Almen[2], sin embargo, cuando se quiere obtener una distribución adecuada de esfuerzos residuales generados por aquel, es necesario recurrir a herramientas como la difracción de rayos X[3] que permiten medir perfiles de esfuerzos residuales. Estos esfuer-

zos en compresión inducidos por el granallado pueden retardar o detener el crecimiento y/o propagación de las grietas generadas por los fenómenos anteriormente mencionados [4-8].

Los resortes de ballesta son elementos sometidos a cargas cíclicas que actúan en forma similar a como lo hace una viga en voladizo[9]; uno de sus lados está sometido a tensión, mientras que el otro se encuentra sometido a compresión. Las fracturas observadas en estos resortes se originan en un alto porcentaje sobre el lado que se encuentra sometido a tensión, y es precisamente sobre este lado sobre el que se realiza el proceso de granallado, el cual, se encarga de generar un perfil de esfuerzos que disminuyen el esfuerzo neto que actúa sobre el elemen-

¹ Profesor titular de la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá). M.Sc. hhernandez@unal.edu.co

² Laboratorio de Física del Plasma, UNal (sede Manizales).

³ Laboratorio de Física del Plasma, UNal (sede Manizales).

⁴ Facultad de Ciencias, Dpto. de Física, UNal (sede Bogotá).

⁵ Facultad de Ciencias, Dpto. Estadística – UNal (sede Bogotá).

⁶ Facultad de Ciencias, Dpto. Estadística – UNal (sede Bogotá). Industrias Metalmecánicas Asociadas S.A, IMAL S.A.

* Maestría en ingeniería - materiales y procesos de manufactura, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia - sede bogotá.

to cuando se encuentra en servicio. La forma como se distribuyen estos esfuerzos influye en la vida del resorte, por lo que actualmente en las grandes industrias que los desarrollan se incluye la medición de esfuerzos residuales por difracción de rayos X en los controles de calidad del proceso de producción. En nuestro país, sin embargo, no se tiene conocimiento de reportes en los que se haya empleado esta técnica para caracterizar los esfuerzos residuales presentes en un acero y mucho menos de la utilización de la misma para adecuar un proceso de manufactura, por lo que se considera un aporte importante para la academia y la industria a nivel nacional.

II. Desarrollo experimental

A. Evaluación del material granallado y de la granalla

La investigación es desarrollada por etapas, iniciándola con la caracterización del material utilizado en la fabricación de resortes de ballesta, en este caso se trata de un acero AISI-SAE 5160H, cuya composición promedio se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del acero granallado.

Composición promedio					
%C	%Mn	%Si	%Cr	%S, máx.	%P, máx.
0.60	0.75	0.20	0.75	0.040	0.035

Para la elaboración de resortes se utilizan dos espesores diferentes: 6 y 7mm, con tamaño de grano ASTM 8; el nivel de inclusiones más crítico correspondiente a la denominación D1½ serie delgada según el método D para evaluación de inclusiones de la norma ASTM[10], con una estructura de martensita revenida que tiene una dureza promedio de 425 Knoop, medida con una carga de 200g. Igualmente, al evaluar la descarburación del material que ha de ser granallado se encuentra que el comportamiento de ésta durante el proceso de fabricación es el mostrado en la Figura 1.

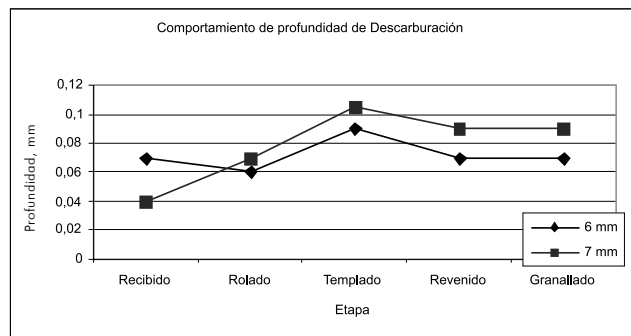


Fig. 1. Comportamiento de la profundidad de descarburación medida en cada etapa del proceso de fabricación.

Posteriormente, se realiza la caracterización de la granalla utilizada en el proceso, obteniendo que se trata de una

granalla de alambre recortado acondicionado con denominación CCW41, con estructura martensítica, un nivel de dureza entre 490 y 660 HK, 200g, y con una granulometría que es mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2. Granulometría de granalla utilizada.

Granulometría de granalla utilizada		
No. de tamiz	% Retenido	% Acumulado
16	0	0
16/18	32,2	32,2
18/25	67,6	99,8
25/30	0,2	100
-30	0	-

La evaluación de la granalla y de la materia prima se realiza con un analizador de imágenes marca LECO con capacidad de aumentos de 25–2.000X, y se utiliza también un microdurómetro marca LECO con capacidad de carga de 5–500g e indentador Knoop.

B. Equipo de granallado utilizado

Se utiliza una granalladora que impulsa la granalla por fuerza centrífuga utilizando como una de las variables a analizar los valores de flujo de granalla pero fijando en todos los casos las revoluciones por minuto; las características de flujo de la máquina se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de los flujos obtenidos en los diferentes amperajes establecidos

Tiempo promedio, min	Tiempo, min.				
	2,3317	2,0125	1,651	1,4068	1,2917
Número de dientes	12	14	17	20	22
Velocidad, m/min.	2,10	2,43	2,97	3,48	3,79

Adicionalmente se maneja la variable velocidad de banda transportadora, en donde se fijan cinco velocidades de avance de la probeta a través del flujo de granalla. Estas velocidades fueron determinadas variando el número de dientes de los piñones y midiendo el tiempo gastado en recorrer un trayecto fijo; los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Velocidades utilizadas durante el análisis para los diferentes piñones utilizados.

Amperaje, Amp.	Peso promedio, Kg	Tiempo promedio, seg.	Flujo, Kg/s
38	21,5	15,58	1,38
40	27,5	15,84	1,74
42	27,5	15,45	1,78

Otras variables que no se modificaron en el desarrollo de este análisis fueron: la altura de caída de la granalla, 1.2 m; las características dimensionales del chorro de granalla, elíptico con un eje mayor de 1.5 m y un eje menor de 0.25 m; las probetas Almen utilizadas; el medidor de intensidad Almen; la granalla utilizada; el material granallado; las condiciones ambientales bajo las cuales se desarrolla el experimento, y el operario de la máquina.

C. Probetas utilizadas

Se utilizan tres tipos de probetas. Inicialmente se usan probetas estandarizadas Almen A, que son empleadas para determinar la intensidad Almen generada por el granallado y que tienen las siguientes dimensiones: 3.0 ± 0.015 in en largo, $0.745-0.750$ in en ancho y 0.051 ± 0.001 in de espesor; la deflexión, que es un indicativo de la intensidad de granallado, es medida con un comparado de carátula estandarizado Almen, que tiene una precisión de 0.0005 in [10]. Otro tipo de probetas es el utilizado para medición de esfuerzos residuales por difracción de rayos X, son probetas circulares de 25.4 mm de diámetro y 2.0 mm de espesor, obtenidas de acero 5160H tratado térmicamente. Por último, se tienen resortes de ballesta sobre los cuales se aplican las condiciones finales a analizar y que permiten determinar si se cumplen o no los requerimientos de ciclaje establecidos (las pruebas de fatiga deben superar los 200.000 ciclos); estos resortes corresponden todos a una misma referencia, son clasificados como no convencionales, tienen un lado largo y otro corto, constan de seis hojas, la segunda hoja tiene envoltura militar en el lado largo y rebote en el lado corto, las hojas 3ra – 6ta tienen las puntas roladas y en diamante disminuidas en espesor; en la Figura 2 se muestran los resortes ciclados.



Fig. 2. Resortes ciclados en pruebas de fatiga.

D. Mediciones realizadas

Con las probetas Almen se desarrolla un experimento factorial variando las velocidades de la banda transportadora y el flujo de granalla; en este caso se mide la inten-

sidad Almen, que es el valor de la flecha de la curvatura generada cuando se somete la probeta a la acción de la granalla[9], se realizan tres mediciones en cada uno de los quince tratamientos (producto de la combinación de tres condiciones de flujo y cinco de velocidades), lo que representa un total de 45 probetas Almen, sobre las cuales se realizan inspecciones visuales para medir cobertura con una lupa de 10X; para analizar los datos de intensidad Almen se utiliza un nivel de confianza del 95%. Con las probetas cilíndricas de acero 5160H se realizan mediciones de perfiles de esfuerzos residuales por difracción de rayos X utilizando la técnica de múltiples Sen2[12], con correcciones del gradiente de esfuerzos debido a la remoción de material[13], en este caso se utiliza una probeta por cada combinación de flujo y velocidad debido a lo dispendioso del ensayo y lo costoso del mismo. El equipo utilizado para realizar estas mediciones es un difractor Bruker D8 con geometría Bragg Brentano, éste es un equipo de difracción de rayos X de última generación, provisto con *software* para análisis de esfuerzos y cátodo de cobre. Las condiciones utilizadas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones para mediciones de difracción de rayos X.

Fuente	Cobre (K-alpha: 1.54059)
Filtro	Níquel
Rejilla	0.3mm
Movimiento (F-M-D)	Desacoplado
Ángulo 2-theta	137.19
Rango de barrido (grados)	4.5 (135.5 – 140)
Kilovoltaje, miliamperaje	40, 30
Tiempo de conteo	2 seg
Cuentas	0.0200
Tipo de barrido	Continuo
Número de ángulos Psi	9 – 11

Luego de obtenidos los resultados es necesario establecer las condiciones del análisis, para lo cual se utiliza el *software* de análisis de resultados con que cuenta el equipo, se realizan ajustes de los datos obtenidos en las mediciones. Se procede entonces a hacer el ajuste de *background* (ruido), del factor de polarización de Lorentz, de la radiación K-alpha2 y la localización del pico, que es posiblemente la corrección más importante y que debe realizarse una vez se tenga el pico corregido con el ruido y el factor de polarización. Con respecto a la ubicación del pico, se utilizan básicamente dos tipos de cálculos para la determinación de la localización del pico de difracción: la primera es la ubicación de una parábola utilizando el 10% del pico en su parte superior, y la segunda es utilizando una ecuación Pseudo Voihg, que emplea más puntos que una parábola, y que por lo tanto, generalmente arroja resultados más precisos.

Para obtener los perfiles de esfuerzos es necesario remover material de la superficie de las probetas sin inducir

esfuerzos adicionales a los productos por el granallado, para tal fin se utiliza el electropulido[14] como una herramienta eficaz, para este caso, nuevamente es necesario diseñar un experimento que permita controlar la velocidad de remoción de material con cierta precisión, en esta etapa se utiliza además un micrómetro digital para determinar la capa removida por el electropulido. Luego de obtenidos los valores de esfuerzos residuales es necesario construir los perfiles y encontrar las ecuaciones que mejor se ajusten a las características del perfil por medio de una regresión apropiada, para tal efecto se realiza un análisis con el software Curvexpert 1.3, posteriormente se realiza la corrección del perfil por la remoción de material y se aplica regresión nuevamente para encontrar el perfil de esfuerzo residual en compresión real, de donde se extraen el valor de profundidad de esfuerzos residuales en compresión, profundidad del esfuerzo máximo y valor del esfuerzo máximo.

Estos valores, junto con el de intensidad Almen, constituyen las variables respuesta de los experimentos planteados en esta investigación. En este caso, al igual que en el diseño de experimentos planteado con probetas Almen, se utiliza un nivel de confianza del 95%, y el análisis realizado es de dos factores con sólo una replica para cada tratamiento. La Figura 3 muestra los datos extraídos de cada perfil encontrado.

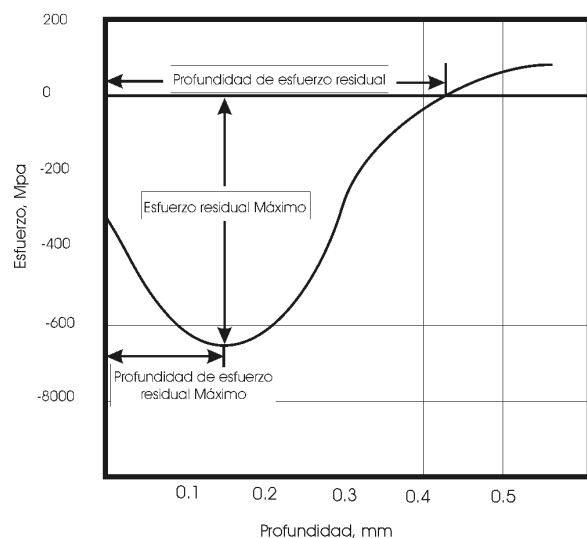


Fig. 3. Datos a analizar en los perfiles de esfuerzos residuales obtenidos.

III. Resultados y discusión

Para el experimento basado en edición de intensidad Almen se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 6, en donde se puede observar el arreglo factorial de los datos. Más adelante, en la Tabla 7, se muestra el análisis de varianza de los datos a partir del cual se deduce la no interacción de las variables flujo y velocidad de la banda con respecto a la variable respuesta; para terminar se muestra la Figura 3, en donde se ilustra el comportamiento

de los datos. En este experimento se realizan las pruebas de homogeneidad de varianza, independencia de los errores, y se validan los supuestos de normalidad, además se justifica la utilización de tres réplicas por tratamiento utilizando la estadística apropiada [15].

Tabla 6. Valores promedios de intensidad Almen obtenidos.

Amperaje, Amp.	Velocidades, m/min.				
	2,1	2,4	3,0	3,5	3,8
38	28.4*	28.5	28.0	26.6	25.8
40	31.2	31.3	29.7	28.6	28.4
42	31.0	31.3	29.8	29.3	29.0

*Valores promedios

Tabla 7. Análisis estadístico de varianza de los resultados obtenidos.

Variación	Suma de Cuadrado	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor P	F
Amperaje	63,99	2	31,99	153,65	1,7246E-16	3,32
Velocidades	50,37	4	12,59	60,47	6,2732E-14	2,69
Interacción	2,63	8	0,33	1,58	0,17340776	2,27
Error	6,25	30	0,21			
Total	123,228	44				

Se nota en el comportamiento de los datos la formación de una meseta en los niveles de intensidad de 42 y 40 Amp, con niveles de velocidad de 2,1 y 2,4 m/min., de igual forma se observa que los peores resultados de intensidad Almen se encuentran para el nivel de 38 Amp combinado con los niveles 3,5 y 3,8m/min. de velocidad de banda transportadora.

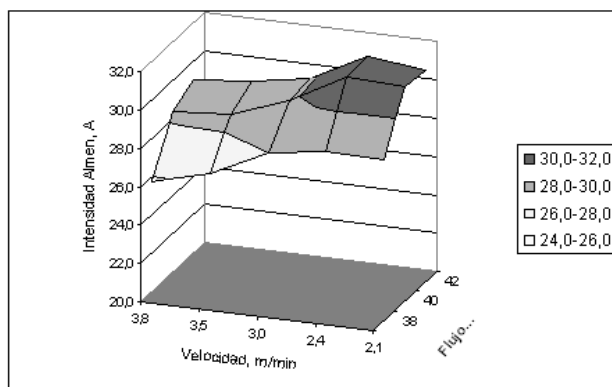


Fig. 4. Resultados obtenidos de intensidades Almen.

Posteriormente, se realiza el experimento de medición de esfuerzos residuales, se obtienen resultados similares a los mostrados en la Figura 4 para un pico y para cada superficie. Cuando se analizan y organizan los datos de todas las superficies de una probeta se obtienen resultados similares a los mostrados en la Figura 5.

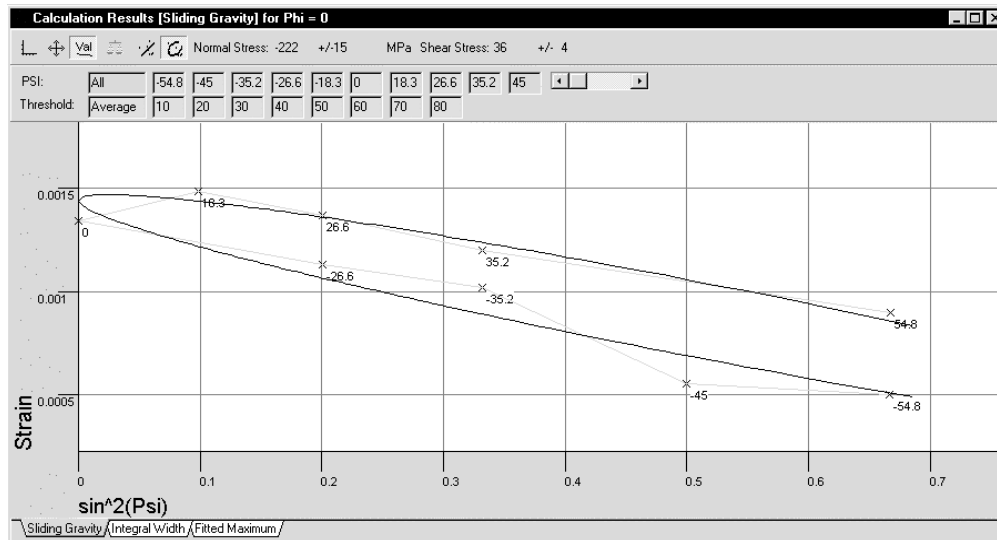


Fig.4a. Resultados del análisis de un pico de difracción

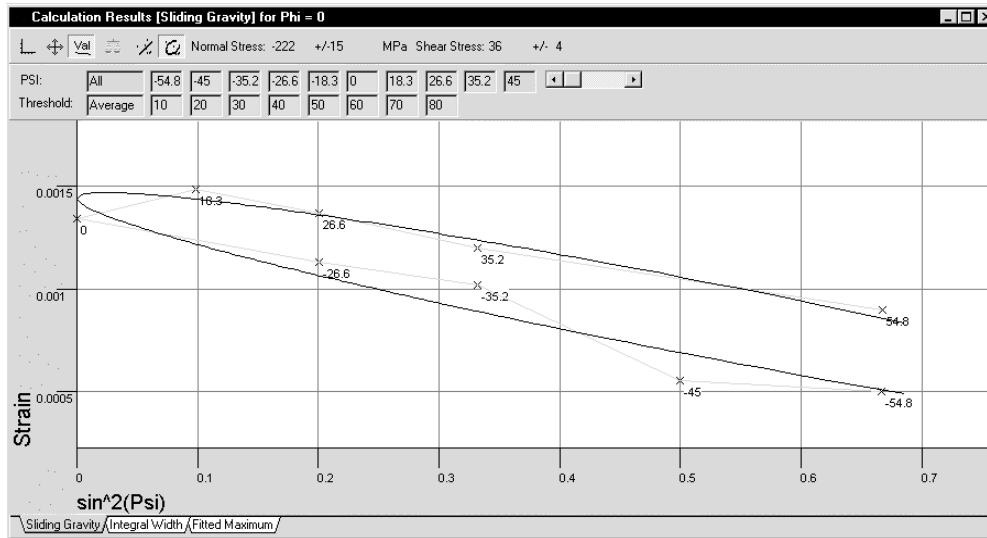


Fig. 4b. Resultados del análisis de una superficie

En el ejemplo mostrado se pueden observar las principales características de un perfil de esfuerzos residuales; como se puede ver, la corrección por efecto de la remoción de material disminuye el valor de esfuerzo residual en compresión haciéndolo más positivo por efecto de los esfuerzos liberados. En este caso en particular se obtienen una profundidad de esfuerzos residuales de 360 micras, una profundidad de esfuerzos máximos de aproximadamente 220 micras y un valor de esfuerzos residuales en compresión de 615 MPa; estos valores se ordenan de forma tal que permiten analizar el efecto de las variables modificadas sobre cada una de estas características de un perfil de esfuerzos y se obtienen los resultados mostrados en las figuras 6–8.

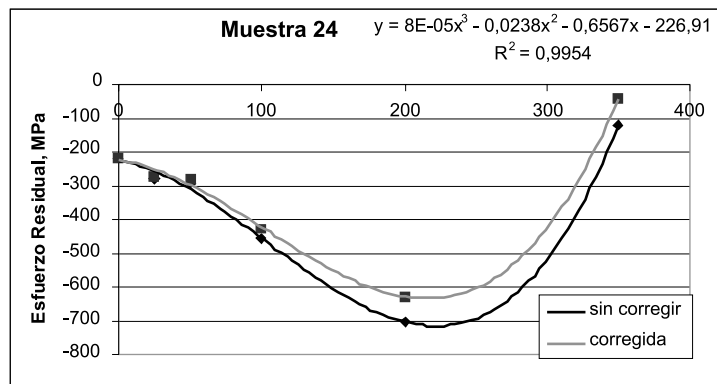


Fig. 5. Ejemplo de mediciones de esfuerzos obtenidos en cada probeta.

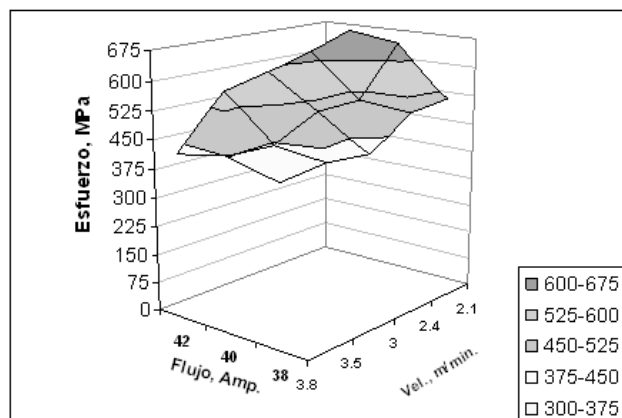


Fig. 6. Resumen de resultados de esfuerzos residuales máximos.

El análisis de varianza realizado para determinar la influencia de la interacción de las variables se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 8. Análisis estadístico de varianza de los valores de esfuerzos residuales máximos.

Origen de variación	Suma de cuadrados*	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor P	Valor Fo
Flujos	35428,26	2	17714,13	10,43	0,0058	4,45
Velocidades	49019,96	4	12254,98	7,22	0,009	3,83
Error	13574,92	8	1696,86			
Total	98023,13	14				

De la Figura 6 y de la Tabla 8 se deduce que las variables modificadas ejercen influencia sobre la variable respuesta (*esfuerzos residuales máximos*) para un nivel de confianza del 95%, y la mayor influencia la ejerce la variable flujo, al igual que en el experimento con probetas Almen.

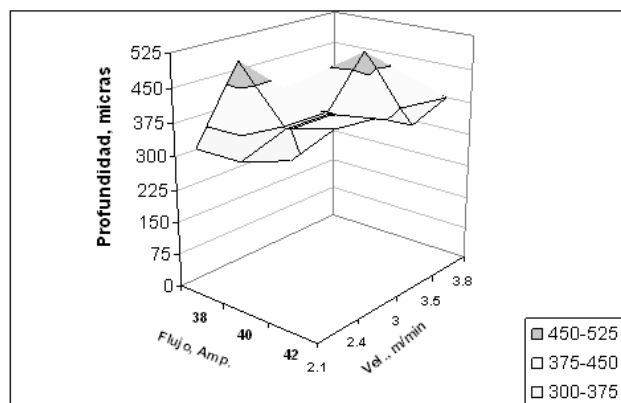


Fig. 7. Resumen de resultados de profundidad de los esfuerzos residuales.

En la Figura 7 se muestra el arreglo de los datos de profundidad de esfuerzos residuales y se observa que las variables modificadas no ejercen influencia sobre esta variable respuesta, lo mismo ocurre con la Figura 8 que se muestra a continuación.

De los resultados mostrados en las Figuras 6–8 y en las tablas 6–8, se escogen por comparaciones múltiples las condiciones: velocidad 2,1m/min., flujo 42 Amp; velocidad 2,4 m/min., flujo 42 Amp; velocidad 3,0 m/min., flujo 42 Amp; velocidad 3,5 m/min., flujo 40 Amp; velocidad 3,8 m/min., flujo 38 Amp, para realizar la última etapa de la investigación, que consiste en ciclar quince resortes de ballesta (tres muestras por condición) para determinar el cumplimiento de los requerimientos de vida a fatiga que están establecidas en las especificaciones de este tipo de resortes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9, en ella se observa que se tienden a presentar resultados adecuados cuando se utilizan velocidades de 2,1–2,4 m/min., con flujos comprendidos entre 40 y 42 Amp.

Cuando se caracterizan los resortes fracturados se observa una falla recurrente, que consiste en una superficie desgastada brillante acompañada de residuos de óxido y con amplia zona de propagación, el inicio de grieta en todos los casos se encontraba en la zona desgastada. Este tipo de falla tiene todas las características del fenómeno *fatiga – Fretting*, que es una de las formas comunes de fallas de estos componentes. En las figuras 9–11 se muestran dos fractografías donde se observa la zona de fractura, mostrando inicio, propagación y ruptura final, y una imagen de SEM donde se muestra el inicio.

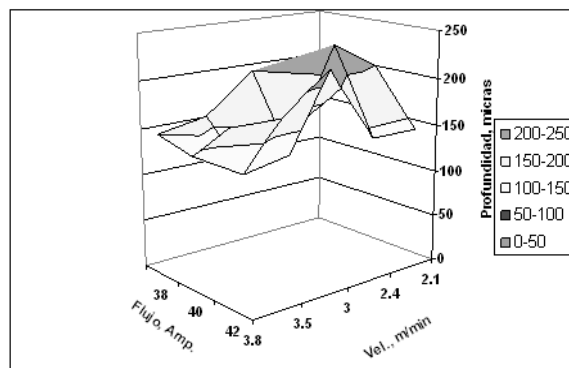


Fig. 8. Resumen de resultados de profundidades del esfuerzo residual máximo.

Condición	Condiciones de granallado	Carrera, promedio, mm	Ciclos para fallar Promedio
1	(Vel. baja, flujo alto)	133.4	>200.000 (450.000)
2	(Vel. baja - media, flujo Alto)	133.1	>200.000 (312.000)
3	(Vel. media, flujo medio)	132.0	>200.000
4	(Vel. alta - media, flujo Medio)	133.1	172.000
5	(Vel. alta, flujo bajo)	134.5	>200.000

Tabla 9. Resultados obtenidos en la prueba de fatiga de los resortes ciclados.

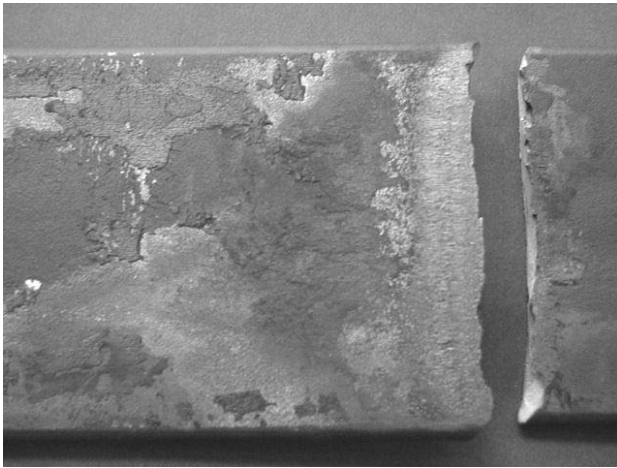


Fig. 9. Fractura en hoja 5ta del resorte 6 ubicada a 400mm de la perforación central.

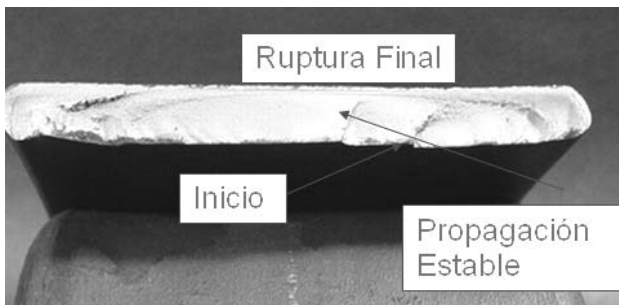


Fig. 10. Fractura en hoja 5ta del resorte 6, ubicada a 400 mm de la perforación central.

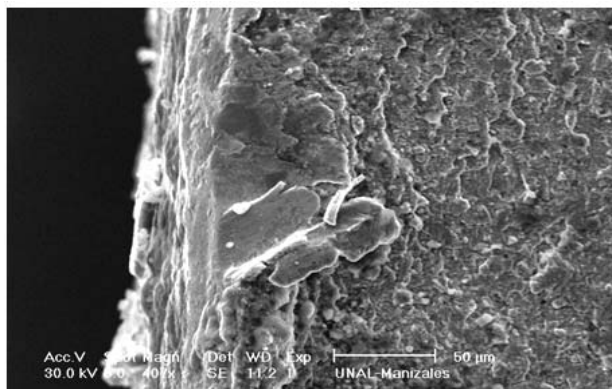


Fig. 11. Inicio de grieta en resorte de ballesta, fractografía de SEM 2300X

IV. Conclusiones

El proceso de granallado implementado en el proceso de manufactura de los resortes de ballesta tiene como principal función generar esfuerzos residuales en compresión sobre el lado de tensión de las hojas. Las modificaciones en el proceso alteran el perfil de esfuerzo generado, haciéndolo más o menos estrecho o profundo y/o superficial; las variables modificadas en esta tesis permitieron mostrar tendencias de variación en profundidades máximas de esfuerzos residuales obteniendo un esfuerzo re-

sidual en compresión máximo entre 415 y 658 MPa y una penetración de esfuerzo residual máximo entre 110 y 230 micras. De igual forma, los valores de esfuerzos superficiales residuales de compresión se encuentran entre 45 y 443 MPa.

Los perfiles de esfuerzos residuales generados bajo las condiciones analizadas en esta tesis fueron relativamente profundos, lo cual es benéfico para detener grietas superficiales que están en etapa de crecimiento; sin embargo, en caso de que se quiera disminuir la diferencia entre los valores de los esfuerzos superficial y máximo se tiene la posibilidad de realizar variaciones del tamaño y velocidad de la granalla donde según los estudios analizados éstas son variables y pueden ejercer mayor influencia sobre la profundidad a la cual se generan los esfuerzos residuales.

Cuando se comparan los resultados de vida a fatiga obtenidos de las pruebas realizadas en este trabajo con los observados en ensayos realizados con anterioridad por la empresa IMAL S.A, se nota una tendencia hacia mayores ciclos para fallar en todos los ensayos realizados en el presente estudio, tendiendo además a presentar los mejores resultados cuando se trabaja con los parámetros en los que se obtiene mayor penetración de esfuerzos residuales y mejores condiciones de intensidad Almen.

Al observar las características fractográficas de los resortes en los que se produjo falla sin cumplir las especificaciones del plano de la referencia analizada, se observa en forma recurrente la presencia de superficies desgastadas y oxidadas, lo cual es característico del fenómeno de fatiga-desgaste.

Otro aporte importante de la investigación desarrollada es la implementación de controles adecuados para el proceso de granallado, tales como la prueba de granulometría y las mediciones de intensidad Almen en los cambios de turnos, y el control de la granalla en estado de suministro. Aportes que sirven para obtener mayor información de las posibles alteraciones que se puedan presentar en el material procesado

Bibliografía

- [1] American Society of Materials, Electropolish Practice, ASM Handbook Vol. 10. 1993.
- [2] ASTM E45, Non Metallic Inclusions determination in Steel, American Society of Testing Materials, 1993.
- [3] Douglas C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Editorial Iberoamericana, pp. 547, 1991.
- [4] Fatigue Design Handbook, American Society for Metals, 1982, pp 69, 1999.
- [5] G. E. Dieter Tans, American Society Metallurgical, Vol 47, pp. 423–439, 1955.
- [6] H. P. Lieurade, Fundamental Aspects of the Effects of Shot Peening on the Fatigue Strength of Metallic Parts, IRSID 78105 St-en-laye, France, pp..348–349, 1986.

[7] H.P. Lieurade, Fundamental Aspects of the effect of shot Penning on the Fatigue Strength of Metallic Parts and Structures, International Conference on Shot Penning, pp. 343–359, 1999.

[8] M. G. Moore and W. P. Evans, Trans. SAE, Vol. 66, 1958, p. 64

[9] MIL S -13165C, Shot Peening of Metals Parts, Military Standards Specification, pp. 21–22, 1991

[10] Paul Prevey, X Ray Diffraction Residual Strees Techniques, pp. 385 – 387, Lambda Research, Cincinnati, Ohio, 1993.

[11] S.A.E. Manual on Leaf Spring, Chapter 9th, Materials and Process, Society of Automotive Engineers, 1993.

[12] SAE Handbook, Part 1, “Materials, parts and Components”, 1986.

[13] SAE Manual on Shot Penning. SAE HS 84, Report of Surface Division of the Fatigue Design and Evaluation Committee, Third Edition, 1991.

[14] Schreiber, R. H., Untersuchugen zum Duerschwingverhalten des Kugelgestrahlten Eisantzahles 16MnCr5 in Verscindenen Wärmemebehandlungsstaänden Dist. Univ. Karlsruhe, Germany, 1976.

[15] X Ray Diffraction Residual Stress Technique, Paul Prevey, Lambda Research Inc. Metals Handbook 10, Metals Park OH, American Society for Metals, pp 380 – 392, 1987.