

Caracterização estrutural, textural e morfológica de aluminato de lítio (LiAlO₂) sintetizado por coprecipitação

(Structural, textural and morphological characterization of lithium aluminate (LiAlO₂) synthesized by coprecipitation)

A. C. Nascimento, N. D. S. Mohallem

Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, Brasil 31270-901
aurellis@ufmg.br, nelcy@ufmg.br

Resumo

Aluminato de lítio (LiAlO₂) foi sintetizado por coprecipitação. O material foi calcinado em diferentes temperaturas e caracterizado por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, adsorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), possibilitando sua caracterização estrutural, morfológica e textural. Diferentes fases cristalinas foram observadas à medida que a temperatura foi elevada de 550 para 1150 °C. Texturalmente o material foi classificado como não-poroso e particulado a 550 e 750 °C, apresentando microporos a 950 °C. Análises comparativas de imagens de MET e MEV possibilitaram a identificação nanoflocos e microfolhas como as principais morfologias presentes no material.

Palavras-chave: coprecipitação, aluminato de lítio, calcinação.

Abstract

Lithium aluminate (LiAlO₂) was synthesized by coprecipitation. The material was calcined at different temperatures and characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, gas adsorption, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), providing a structural, morphological and textural characterization. Different crystalline phases were observed as the temperature was raised from 550 to 1150 °C. Texturally, the material was classified as non-porous and particulate at 550 and 750 °C showing micropores at 950 °C. Comparative analysis of TEM and SEM images allowed the identification of nanoflakes and microsheets as the main morphology present in the material.

Keywords: coprecipitation, lithium aluminate, calcination.

INTRODUÇÃO

O aluminato de lítio (LiAlO₂) tem sido usado em reatores de fusão nuclear como produtor de trítio [1] em catodos de baterias a base de lítio [2], como substrato para filmes finos de semicondutores como InN [3] e GaN [4, 5] e como matriz cerâmica inerte em eletrólitos de células a combustível de carbonato fundido (MCFC) [6, 7]. Este material apresenta três formas alotrópicas principais: α -LiAlO₂, β -LiAlO₂ e γ -LiAlO₂. Inicialmente o LiAlO₂ foi preparado pelo método de reação no estado sólido, onde uma mistura de precursores como Al₂(CO₃)₃ e Li₂CO₃ [8], γ -Al₂O₃ e Li₂CO₃ [9], entre outros compostos, são calcinados a altas temperaturas, que podem variar de 370 °C a temperaturas superiores a 1000 °C [10]. Entretanto, a evaporação parcial do lítio pela elevação da temperatura e possíveis contaminações que ocorrem durante os processos de moagem, são fatores que dificultam a utilização do método [10].

O processo sol-gel [10, 11] leva vantagem sobre a reação no estado sólido devido às baixas temperaturas de síntese, maior pureza dos reagentes (geralmente alcóxidos de lítio e de alumínio), além de permitir uma maior homogeneidade por parte dos mesmos durante a reação [12]. No entanto, apresenta dificuldades como: solubilidade limitada dos alcóxidos, alto custo dos reagentes, dificuldades na remoção de resíduos orgânicos, e toxicidade das soluções [12, 13]. Outro processo de obtenção deste material, que tem se mostrado promissor devido principalmente ao seu baixo custo e baixas temperaturas de síntese, é a coprecipitação. Nele, soluções aquosas de dois sais solúveis de lítio e alumínio (nitratos, acetatos entre outros) [10] são misturadas e após a adição de um agente precipitante obtêm-se um precipitado que é lavado, seco e posteriormente calcinado produzindo o LiAlO₂ em diferentes fases, dependendo da temperatura de calcinação [14, 15].

Neste trabalho, o aluminato de lítio foi preparado por

coprecipitação, empregando nitratos de alumínio e lítio. A caracterização estrutural, textural e morfológica do material foi realizada levando-se em consideração a temperatura de calcinação.

EXPERIMENTAL

Na síntese por coprecipitação, soluções aquosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Synth*) e LiNO_3 (*Synth*) foram misturadas e a mistura agitada por 1 h a 80°C . A razão molar $\text{Al}:\text{Li}:\text{OH}$ empregada foi de 1:4:4. Em seguida, foi adicionada à mistura uma solução de NaOH formando um precipitado branco. O precipitado foi lavado com água destilada e etanol e seco a 110°C . O pó obtido foi calcinado a 550, 750, 950 e 1150°C . Na caracterização estrutural das amostras foram feitas análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Geigerflex 3034 com radiação $\text{CuK}\alpha$. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer BX. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr anidro. A caracterização textural das amostras foi feita por medidas de adsorção gasosa em um equipamento Autosorb Quantachrome. Elas foram desgaseificadas por 1 h a 200°C e submetidas a um ciclo com 44 pontos, sendo 25 de adsorção e 19 de dessorção. Nitrogênio (N_2) foi o gás usado como adsorbato. Os dados obtidos foram tratados, fornecendo valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_{e}) e área superficial interna (A_{i}). A morfologia do material foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico Quanta 200 FEG-FEI sob condições de baixo vácuo (pressão 0,08 torr), tensão de aceleração 20 kV e corrente 10 nA. A amostra pulverizada foi colocada sobre fitas de carbono aderidas a “stubs” e em seguida analisadas. Nas análises de MET as amostras foram ultrasonificadas por 30 min em isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e parte do sobrenadante gotejado em grades de cobre. Após a evaporação do álcool, as grades foram acondicionadas em um microscópio FEI Tecnai G2 Spirit com tensão de aceleração 120 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra difratogramas de raios X onde são observadas diversas fases cristalinas.

No difratograma (a) foram caracterizadas as fases NaNO_3 (ver seta), $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta última é formada durante o processo de coprecipitação pela reação entre a hidroxila (OH^-), oriunda do agente precipitante, e cátions Li^+ e Al^{3+} provenientes dos sais de Li e Al, além de moléculas de H_2O . O NaNO_3 é produto da reação entre os ânions NO_3^- (provenientes do LiNO_3 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e cátions Na^+ (originados do NaOH). Em (b) são observadas as mesmas fases vistas em (a) com exceção do NaNO_3 . Em (c) a presença da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$

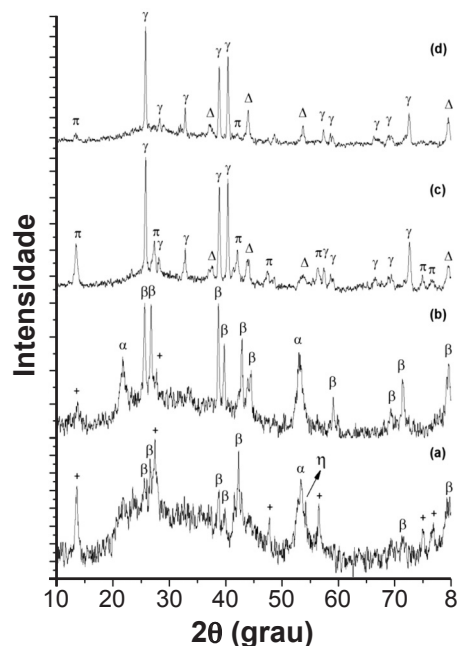


Figura 1: Difratogramas de raios X da amostra calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150°C (d). Os símbolos η , +, π , Δ , α , β e γ correspondem às fases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente.

[Figure 1: XRD patterns of sample calcined at 550 (a), 750 (b), 950 (c) and 1150°C (d). The symbols η , +, π , Δ , α , β and γ correspond to the phases NaNO_3 , $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiAl_5O_8 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$ and $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectively.]

indica que entre 750 e 950°C ocorreram transformações $\alpha \rightarrow \gamma\text{-LiAlO}_2$ e $\beta \rightarrow \gamma\text{-LiAlO}_2$ [16], além da formação da fase LiAl_5O_8 associada à perda de lítio por sublimação [17]. Além disso, houve formação de $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ devido à decomposição térmica do $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em (d) foram caracterizadas as mesmas fases de (c). No entanto, apenas traços do $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são observados, efeito da elevada temperatura de calcinação. A Tabela I resume as principais fases cristalinas identificadas na amostra calcinada entre 550 e 1150°C .

Os espectros vibracionais na região do infravermelho são mostrados na Fig. 2.

Em (a) pode ser vista uma banda relacionada ao íon nitrato (NO_3^-), presente em todos os demais espectros, se tornando mais fraca com o aumento da temperatura [9, 18] além de outra associada ao $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bandas características da fase $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e $\beta\text{-LiAlO}_2$ também estão presentes. Todas estas fases foram caracterizadas por difração de raios X. O espectro (b) é semelhante ao anterior, exceto por não serem observadas bandas referentes à fase $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo indicar redução de sua concentração na amostra. Nos espectros (c) e (d) são vistas bandas da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ [19], confirmando a conversão das fases α e $\beta\text{-LiAlO}_2$ em $\gamma\text{-LiAlO}_2$ entre 750 e 950°C . Neles são observadas também bandas da fase LiAl_5O_8 [13]. Uma única banda associada à fase $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é observada em (c). Em (d) esta banda desaparece indicando redução de sua concentração, conforme visto por difração de raios X.

Tabela I - Fases cristalinas identificadas em diferentes temperaturas de calcinação.
 [Table I - Crystalline phases identified at different calcination temperatures.]

Temperatura de calcinação (°C)	550	750	950	1150
Fases cristalinas	α -LiAlO ₂ β -LiAlO ₂ LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O NaNO ₃	α -LiAlO ₂ β -LiAlO ₂ LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈ LiAl ₂ O ₄ ·xH ₂ O	γ -LiAlO ₂ LiAl ₅ O ₈ LiAl ₂ O ₄ ·xH ₂ O

Isotermas de adsorção-dessorção da amostra são mostradas na Fig. 3.

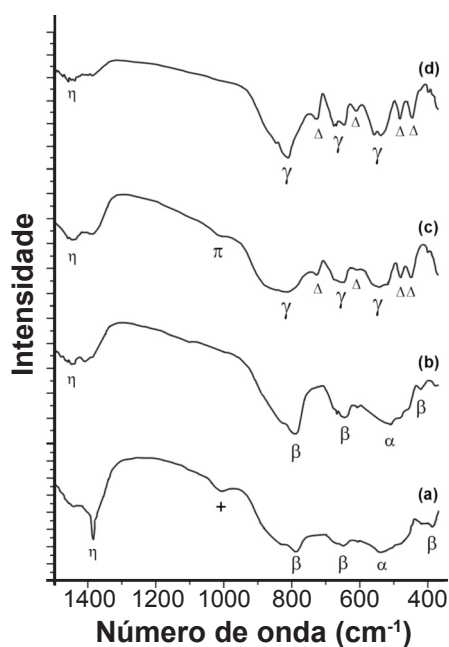


Figura 2: Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra calcinada a 550 (a), 750 (b), 950 (c) e 1150 °C (d). Os símbolos η , +, π , Δ , α , β e γ correspondem às fases NaNO₃, LiAl₂(OH)₇·2H₂O, Li₂Al₂O₄·xH₂O, LiAl₅O₈, α -LiAlO₂, β -LiAlO₂ e γ -LiAlO₂, respectivamente.

[Figure 2: FTIR spectra of sample calcined at 550 (a), 750 (b), 950 (c) and 1150 °C (d). The symbols η , +, π , Δ , α , β and γ correspond to the phases NaNO₃, LiAl₂(OH)₇·2H₂O, Li₂Al₂O₄·xH₂O, LiAl₅O₈, α -LiAlO₂, β -LiAlO₂ and γ -LiAlO₂, respectively.]

As isotermas (a) e (b) são classificadas como do Tipo II, características de materiais não-porosos [20] e particulados [21]. No entanto, a isoterma (c) pode ser classificada como mista, do Tipo I e II [20], devido à presença de microporos. Um aumento na quantidade máxima de gás adsorvido entre 550 e 750 °C indica que neste intervalo de temperatura há uma maior liberação de resíduos de síntese desobstruindo interstícios e/ou poros presentes no material. Entre 750 e 950 °C há redução na quantidade máxima de gás adsorvido devido a fenômenos de aglomeração das partículas.

A Tabela II resume valores de algumas variáveis texturais obtidas.

Observa-se um aumento de A_{BET} entre 550 e 750 °C devido à saída de resíduos de síntese, efeito confirmado pelo aumento do volume de gás adsorvido entre as isotermas (a) e (b) da Fig 3. Nestas duas temperaturas não houve formação de microporos (valores de A_i igual

Tabela II - Valores de área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_e) e área superficial interna (A_i) obtidos para a amostra.

[Table II - Values of specific surface area (A_{BET}), external surface area (A_e) and internal surface area (A_i) obtained for the sample.]

Temperatura (°C)	A_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	A_e (m ² ·g ⁻¹)	A_i (m ² ·g ⁻¹)
550	21	21	-
750	42	42	-
950	29	19	10

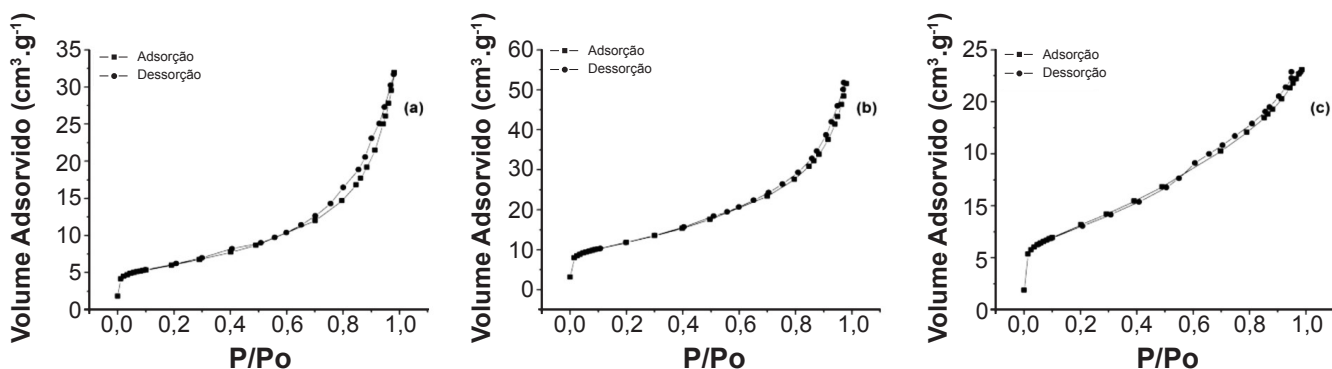


Figura 3: Isotermas de adsorção-dessorção da amostra calcinada a 550 (a), 750 (b) e 950 °C (c).

[Figure 3: Adsorption-desorption isotherms of sample calcined at 550 (a), 750 (b) and 950 °C (c).]

a zero). A 950 °C houve diminuição de A_{BET} resultado confirmado pela redução de gás adsorvido entre as isotermas (b) e (c), indicando processo de aglomeração das

partículas. O valor de A_i nesta temperatura está associado à formação de microporos [22]. A 1150 °C não foi possível a caracterização morfológica do material provavelmente

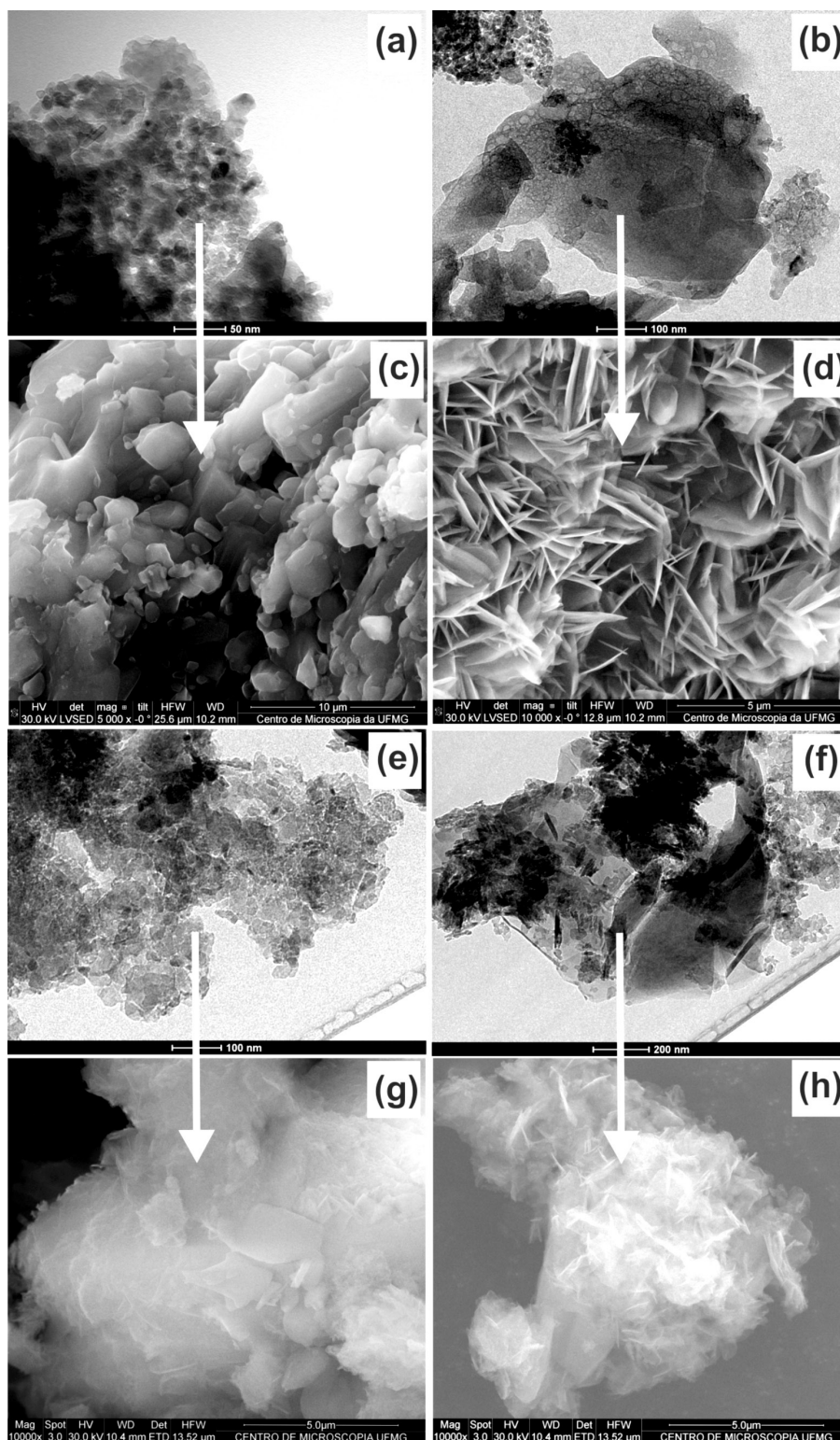


Figura 4: Imagens de MET [(a) e (b)] e MEV [(c) e (d)] da amostra calcinada a 550 °C. Em [(e) e (f)] são vistas imagens de MET e em [(g) e (h)] imagens de MEV da amostra calcinada a 750 °C.

[Figure 4: TEM [(a) and (b)] and SEM [(c) and (d)] micrographs of sample calcined at 550 °C. In [(e) and (f)] are seen TEM micrographs and [(g) and (h)] SEM micrographs of sample calcined at 750 °C.]

devido a uma elevada aglomeração das partículas. Foram encontrados pós de LiAlO_2 comerciais com área superficial de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, porém a temperatura de calcinação e o método de síntese não foram relatados [23]. Foram usados três

métodos de síntese para obtenção do LiAlO_2 , tais como rota citrato, processo Pechini e um processo, que segundo os autores, é semelhante ao processo citrato, porém com adição do álcool polivinílico [12]. A área superficial dos

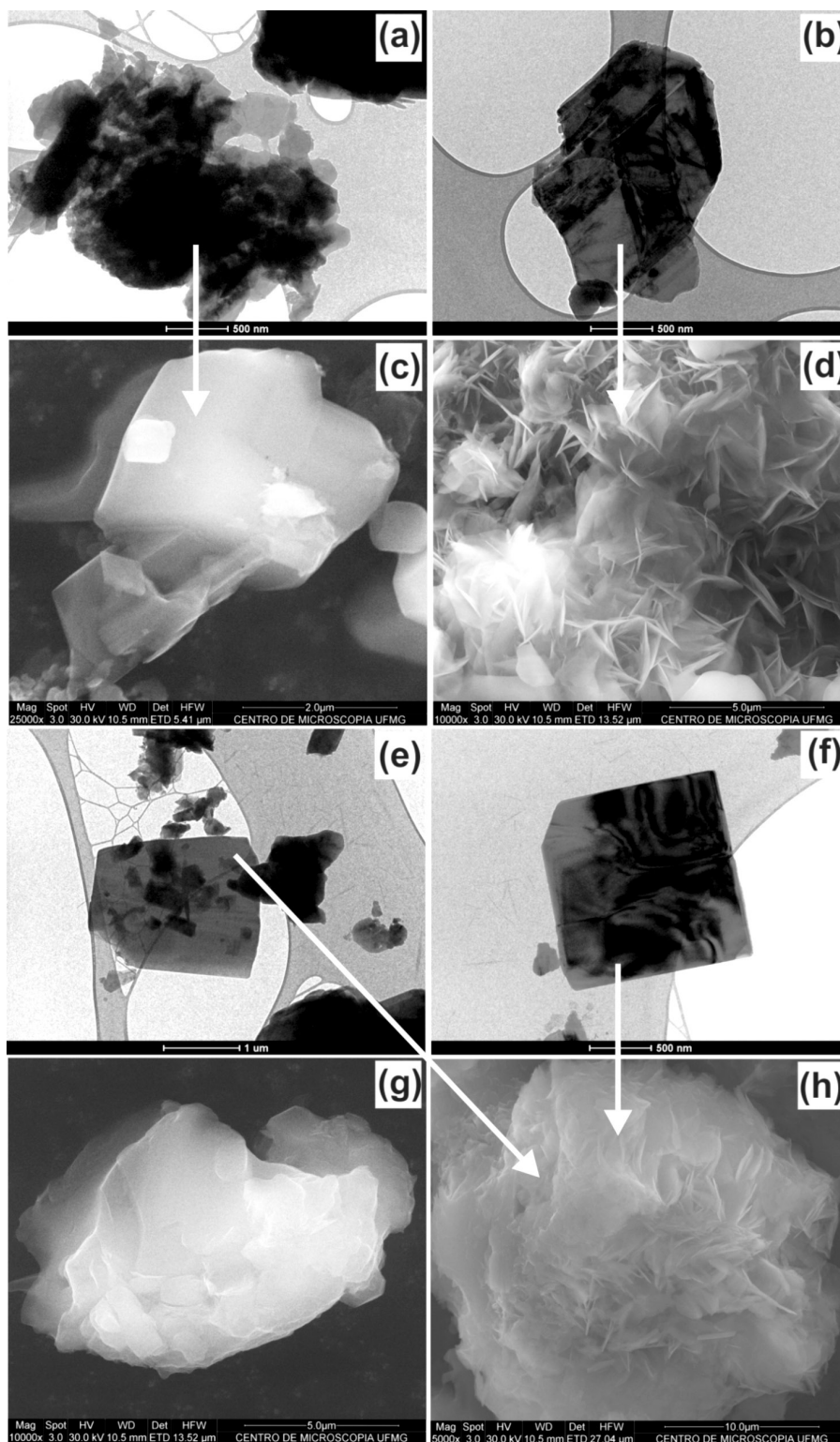


Figura 5: Imagens de MET [(a) e (b)] e MEV [(c) e (d)] da amostra calcinada a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Em [(e) e (f)] são vistas imagens de MET e em [(g) e (h)] imagens de MEV da amostra calcinada a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

[Figure 5: TEM [(a) and (b)] and SEM [(c) and (d)] micrographs of sample calcined at $950 \text{ }^\circ\text{C}$. In [(e) and (f)] are seen TEM micrographs and [(g) and (h)] SEM micrographs of sample calcined at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.]

pós calcinados a 900 °C por 2 h foi de $\sim 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Todos os valores de A_{BET} da Tabela II são superiores. LiAlO_2 foi sintetizado por coprecipitação na ausência de surfactantes [10]. A área superficial encontrada foi $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os valores de A_{BET} desta tabela são próximos ao reportado [10] a 550 e 950 °C e bastante superior a 750 °C.

Nas Figs. 4 e 5 são vistas imagens de MET e MEV para a amostra calcinada a 550, 750, 950 e 1150 °C.

Na Fig. 4 observam-se partículas primárias, como os aglomerados de nanoflocos vistos em (a) e (e) e partículas secundárias como as microfolhas das imagens (b) e (f). As partículas secundárias vistas em (c) e (g) são formadas por aglomerados de nanoflocos, como indicam as setas entre as imagens (a-c) e (e-g). Em (d) e (h) são vistos aglomerados de microfolhas como indicado pelas setas entre (b-d) e (f-h). Pelas imagens de MET e MEV não foi possível correlacionar o aumento de A_{BET} verificado entre 550 e 750 °C (ver Tabela II), com variações morfológicas das partículas do material. Na imagem (a) da Fig. 5 é observado um aglomerado de nanoflocos, porém estas partículas estão mais juntas que as vistas nas imagens (a) e (e) da Fig. 4, corroborando resultados de redução de A_{BET} entre 750 e 950 °C (ver Tabela II). Microfolhas são observadas em (b), (e) e (f). Em (c) e (d) pode-se observar aglomerados de nanoflocos e microfolhas, respectivamente [ver setas entre (a-c) e (b-d)]. A 1150 °C os nanoflocos não foram mais detectados indicando que em temperaturas muito elevadas há modificações morfológicas na amostra. Isto pode ter impedido a realização de análise de adsorção gasosa nesta temperatura. Em (g) vê-se um agregado de nanoflocos, pois suas partículas formadoras não se deprenderam durante a ultrasonificação, indicando que a força de interação entre os nanoflocos é forte formando agregados. Em (h) um aglomerado de microfolhas é

observado, como indicam as setas entre (e-h) e (f-h). Ao se comparar as imagens (d) e (h), observa-se uma maior aglomeração das microfolhas comprovando o efeito de elevação da temperatura sobre a morfologia do material.

A caracterização morfológica da amostra por MET e MEV mostrou morfologias denominadas nanoflocos [24] e microfolhas [25], além de aglomerados e agregados de nanoflocos. Aglomerados são partículas fracamente ligadas sob ação de forças de van der Waals enquanto os agregados são partículas fortemente ligadas [26]. O esquema da Fig. 6 resume a formação de microfolhas e aglomerados ou agregados de nanoflocos (partículas secundárias) a partir de nanoflocos (partículas primárias).

As microfolhas e agregados de nanoflocos, estes últimos caracterizados somente a 1150 °C, não foram desintegrados em suas partículas primárias (nanoflocos) durante a ultrasonificação do material, indicando que a interação entre elas são fortes formando agregados. Nos aglomerados de nanoflocos houve desprendimento de nanoflocos durante a ultrasonificação, indicando que a força de interação entre eles são fracas. É importante ressaltar que os aglomerados de microfolhas não são partículas secundárias, mas apenas formados pela aglomeração de microfolhas.

CONCLUSÕES

Caracterizações estruturais, texturais e morfológicas de um aluminato de lítio obtido por coprecipitação foram realizadas. Resultados de DRX e FTIR mostraram que as fases $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\beta\text{-LiAlO}_2$, e $\gamma\text{-LiAlO}_2$ foram obtidas pela calcinação da amostra. Medidas de adsorção gasosa indicaram que o material é não-poroso e particulado, além de apresentar microporos a 950 °C. Provavelmente estes microporos foram formados pela maior aglomeração de microfolhas e nanoflocos principalmente acima de 750 °C. Valores de área superficial específica foram satisfatórios, considerando-se a simplicidade do processo de síntese sem utilização de moldes (templates) ou surfactantes. A caracterização morfológica, através de imagens de MET e MEV, possibilitou a identificação de partículas primárias e secundárias, além de permitir a verificação de mudanças morfológicas entre 950 e 1150 °C que tiveram influência nas propriedades texturais da amostra.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, à FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Centro de Microscopia da UFMG por ter disponibilizado a utilização de sua infraestrutura.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Übeyli, J. Fusion Energy **25** (2006) 99.
- [2] Y. Jeon, S. Kim, Y. Kim, D. Won, B. Kim, K. No, J. Electroceram. **17** (2006) 667.
- [3] D. Fu, R. Zhang, B. Liu, Z. L. Xie, X. Q. Xiu, S. L. Gu, H. Lu, Y. D. Zheng, Y. H. Chen, Z. G. Wang, J. Phys. D:

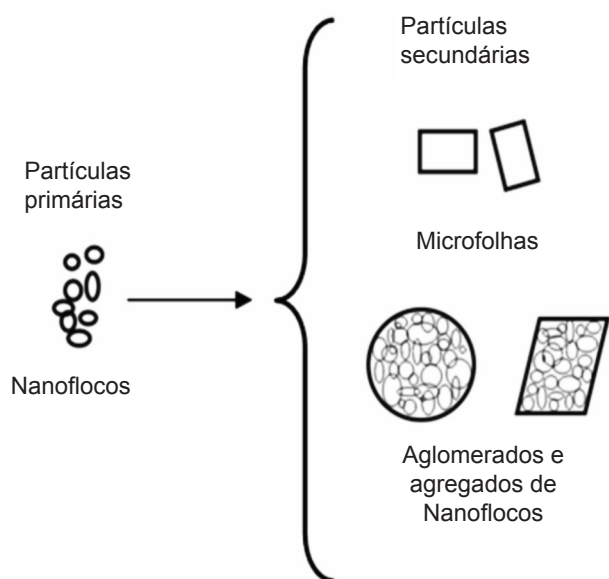


Figura 6: Esquema mostrando a formação de partículas secundárias a partir de nanoflocos.

[Figure 6: Schema showing the secondary particles formation from nanoflakes.]

Appl. Phys. **44** (2011) 1.

[4] R. R. Vanfleet, J. A. Simmons, D. W. Hill, M. M. C.

Chou, B. H. Chai, J. Appl. Phys. **104** (2008) 1.

[5] M. M. C. Chou, D. R. Hang, L. Chang, C. Chen, W. F. Yang, C. A. Li, J. J. Wu, J. Appl. Phys. **107** (2010) 1.

[6] J. E. Kim, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, H. Kim, Curr. Appl. Phys. **10** (2010) 573.

[7] M. Kawase, K. Asano, H. Murata, Y. Mugikura, T. Watanabe, Y. Ito, J. Appl. Electrochem. **32** (2002) 185.

[8] K. Kinoshita, J. W. Sim, J. P. Ackerman, Mater. Res. Bull. **13** (1978) 445.

[9] R. N. Singh, J. T. Dusek, J. W. Sim, Am. Ceram. Soc. Bull. **60** (1981) 629.

[10] R. B. Khomane, A. Agrawal, B. D. Kulkarni, Mater. Lett. **61** (2007) 4540.

[11] S. W. Kwon, S. B. Park, J. Nucl. Mater. **131** (1997) 246.

[12] S. W. Kwon, S. B. Park, G. Seo, S. T. Hwang, J. Nucl. Mater. **257** (1998) 172.

[13] F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen, J. Nucl. Mater. **300** (2002) 82.

[14] R. A. Ribeiro, N. D. S. Mohallem, Quim. Nova **24** (2001) 773.

[15] S. Sokolov, A. Stein, Mater. Lett. **57** (2003) 3593.

[16] R. A. Ribeiro, "Preparação e propriedades de pós

cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos", Tese Dr., UFMG (2000).

[17] B. Veličkov, A. Mogilatenko, R. Bertram, D. Klimm, R. Uecker, W. Neumann, R. Fornari, J. Crystal Growth **310** (2008) 214.

[18] D. Pan, D. Yuan, H. Sun, X. Duan, C. Luan, S. Guo, Z. Li, L. Wang, Mater. Chem. Phys. **96** (2006) 317.

[19] F. Oksuzomer, S. N. Koc, I. Boz, M. A. Gurkaynak, Mater. Res. Bull. **39** (2004) 715.

[20] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd Ed., Chapman & Hall, Londres, Inglaterra (1991).

[21] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd Ed., London, Inglaterra (1982).

[22] R. M. A. Cessa, L. Celi, A. C. T. Vitorino, J. O. Novelino, E. Barberis, Rev. Bras. Ci. Solo **33** (2009) 1153.

[23] E. Bergaglio, A. Sabattini, P. Capobianco, J. Power Sources **149** (2005) 63.

[24] Z. Tang, L. Hu, Z. Zhang, J. Li, S. Luo, Mater. Lett. **61** (2007) 570.

[25] L. Hu, Z. Tang, Z. Zhang, Mater. Lett. **62** (2008) 2039.

[26] A. Balakrishnan, P. Pizette, C. L. Martin, S. V. Joshi, B. P. Saha, Acta Mater. **58** (2010) 802.

(Rec. 16/09/2011, Rev. 25/11/2011, Ac. 21/01/2012)