

PENGARUH VARIASI BERAT *FOAMING AGENT* CaH₂ TERHADAP KARAKTERISTIK PADUAN Mg-Ca-Zn METAL SELULAR BERBASIS SISTEM Mg-Zn-CaH₂

Ika Kartika^{1,*}, M. Ikhlasul Amal¹, Cahya Sutowo¹,
Sulistiyoso Giat Sukarso², Bambang Sriyono¹

¹Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan
²Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN
Gedung 43, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan
E-mail : *pepeng2000@yahoo.com

Masuk tanggal : 12-06-2014, revisi tanggal : 04-07-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 18-07-2014

Intisari

PENGARUH VARIASI BERAT *FOAMING AGENT* CaH₂ TERHADAP KARAKTERISTIK PADUAN Mg-Ca-Zn METAL SELULAR BERBASIS SISTEM Mg-Zn-CaH₂. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan metal selular dengan jenis struktur *open cell* dari serbuk paduan Mg-Ca-Zn berbasis sistem Mg-CaH₂-Zn. Penambahan CaH₂ ditujukan untuk memicu pelepasan gas hidrogen dari partikel CaH₂ dalam serbuk paduan sehingga mendorong terbentuknya pori. Komposisi paduan yang dipilih adalah sebesar Mg -2 % berat Zn - 1,2 % berat CaH₂; dan Mg -2 % berat Zn - 10 % berat CaH₂. Hasil dari serbuk paduan setelah milling dan kompaksi diuji dengan DTA (*differential thermal analysis*), sedangkan hasil sintering dikarakterisasi dengan uji XRD (*X-ray diffraction*) dan pengamatan struktur mikro menggunakan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*). Dari hasil analisa menggunakan XRD, terlihat bahwa proses pencampuran secara mekanik serbuk Mg-Ca-Zn-CaH₂ menghasilkan fasa tunggal Mg (HCP), fasa tunggal Zn dan fasa biner Mg₂Ca selain fasa terner Mg-Ca-Zn.

Kata kunci: Pencampuran kering, Serbuk Mg-Ca-Zn-CaH₂, Metal foam, Luruh

Abstract

THE EFFECTS OF *FOAMING AGENT* CONTENT CaH₂ ON THE CHARACTERISTIC OF METAL CELLULAR Mg-Ca-Zn ALLOYS BASED ON Mg-Zn-CaH₂ SYSTEM. In this study, cellular metal with the open-cell structure of Mg-Ca-Zn alloy based on Mg-CaH₂-Zn system was prepared and investigated. The addition of CaH₂ was intended to trigger the release of hydrogen gas from CaH₂ of the alloy powder particles so as to encourage the formation of pores. Alloy composition was selected by -2% by weight Mg Zn - 1.2% by weight of CaH₂; and Mg -2 wt% Zn - 10% by weight of CaH₂. The results of the alloy powder after milling and compacting were tested by Differential Thermal Analysis (DTA), while the results of sintered green-compacts were characterized by XRD (X-ray diffraction) and microstructure observation using SEM-EDS (scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy). From the analysis using XRD, the process of mechanically mixing powders of Mg-Ca-Zn-Mg CaH₂ produced elemental phase of Zn phase, Mg phase (HCP) and binary phase of Mg₂Ca besides the ternary Mg-Ca-Zn.

Keywords: Dry Milling, Mg-Ca-Zn-CaH₂ powder, Metal foam, Biodegradable

PENDAHULUAN

Paduan magnesium banyak digunakan sebagai material konstruksi dan material komponen automotif karena sifatnya yang ringan. Selain itu, paduan magnesium juga merupakan paduan yang sangat menjanjikan sebagai material

biokompatibel dan biodegradabel untuk aplikasi medis pada masa mendatang^[1-6]. Karakteristik yang sangat menarik dari paduan magnesium sebagai material biokompatibel dan biodegradabel adalah tingginya ketahanan korosi sehingga memungkinkan untuk dapat mengontrol degradasi dengan baik, dimana dari

beberapa referensi menunjukkan bahwa produk korosi yang dihasilkan tidak bersifat racun atau toksik^[7-11].

Ion Mg dinyatakan pada beberapa penelitian tidak akan mempengaruhi jaringan ketika digunakan dalam tubuh manusia. Ion Mg secara signifikan tidak mempengaruhi regenerasi dan viabilitas setelah dikonfirmasi melalui studi *in vitro* pada sel osteoblast manusia, selain itu logam Mg bersifat non toksik terhadap tubuh manusia^[6]. Magnesium memiliki karakteristik sebagai logam ringan dengan densitas $1,74 \text{ g/cm}^3$, jauh lebih ringan dari Al ($2,7 \text{ gr/cm}^3$), titanium ($4,4 - 4,5 \text{ gr/cm}^3$) serta baja ($7,75 - 8,05 \text{ g/cm}^3$) dan memiliki densitas yang hampir sama dengan tulang, yaitu $1,8-2,1 \text{ gr/cm}^3$ ^[7]. Magnesium sangat penting dalam metabolisme tubuh dan secara natural juga ada di dalam jaringan tulang^[8-13].

Kalsium (Ca) adalah elemen mayor yang terdapat di dalam tubuh dan penting dalam hal pemberi isyarat secara kimia pada sel. Paduan Mg-Ca juga memiliki densitas yang hampir sama dengan tulang, sedangkan magnesium dibutuhkan untuk menyatukan kalsium ke dalam tulang^[14]. Kelarutan maksimum Ca dalam Mg yaitu sekitar 0,8% pada temperatur ruang^[15].

Zn merupakan salah satu elemen nutrisi yang melimpah di dalam tubuh^[16] dan aman untuk aplikasi biomedis. Zn juga dapat meningkatkan ketahanan korosi serta sifat mekanik pada paduan magnesium^[17].

Dari studi penelitian sebelumnya^[12,13] mengenai karakteristik paduan metal selular Mg-Ca-Zn berbasis sistem Mg-Zn-CaH₂, dengan komposisi CaH₂ terbatas pada 0,2% berat dan 0,5% berat, dengan kandungan Zn adalah konstan sebesar 2% berat dan sisanya adalah % berat Mg, menunjukkan bahwa setelah proses penggilingan kering (*dry milling*) dan sintering terbentuk fasa baru yaitu Mg₂Ca dan Mg₂Zn₃. Penambahan CaH₂ diharapkan akan memicu pelepasan gas hidrogen dari partikel CaH₂ dalam serbuk paduan sehingga mendorong terbentuknya pori^[14]. Akan tetapi penambahan CaH₂

dalam sistem tersebut di atas, belum menghasilkan paduan Mg-Ca-Zn dengan struktur pori terbuka (*open cell*). Hal lainnya adalah bahwa fasa Mg₂Ca juga sangat tidak diharapkan terbentuk dalam serbuk paduan hasil sintering, karena akan meningkatkan kegetasan dari serbuk paduan Mg-Ca-Zn yang dihasilkan^[15]. Presipitat Mg₂Ca memiliki titik leleh yang tinggi berkisar $715 \text{ }^\circ\text{C}$ dengan struktur kristal heksagonal^[16].

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat material metal selular dengan jenis struktur sel terbuka dari serbuk paduan Mg-Ca-Zn berbasis sistem Mg-CaH₂-Zn. Komposisi paduan divariasikan untuk mengetahui parameter optimum untuk mendapatkan sifat mikrostruktur dan fisis yang diinginkan. Hasil dari serbuk paduan setelah milling dan kompaksi diuji dengan DTA (*differential thermal analysis*), sedangkan hasil sintering dikarakterisasi dengan uji XRD (*X-ray diffraction*) dan pengamatan struktur mikro menggunakan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*).

PROSEDUR PERCOBAAN

Serbuk yang digunakan dalam campuran yaitu serbuk murni 99,9% Mg, 99,8% Zn ($<45 \mu\text{m}$), serta CaH₂ ($\leq 10 \text{ mm}$) didapatkan secara komersil (Merck). Komposisi paduan yang dipilih adalah sebesar Mg – 2 % berat Zn – 1,2 % berat CaH₂; dan Mg – 2 % berat Zn – 10 % berat CaH₂.

Dalam penelitian ini digunakan metode pencampuran kering dengan alat penggerus silinder horizontal beserta bola. Bola keramik dan bola baja digunakan untuk menghancurkan dan mengaduk campuran serbuk dengan rasio berat bola dan serbuk 5:1 dan diameter bola bervariasi antara 1-2 cm. Waktu pencampuran dilakukan selama 6 jam dengan kecepatan konstan dan pada kondisi temperatur kamar. Kemudian serbuk hasil penggerusan kering dengan berat 20 gr dimasukkan dalam cetakan

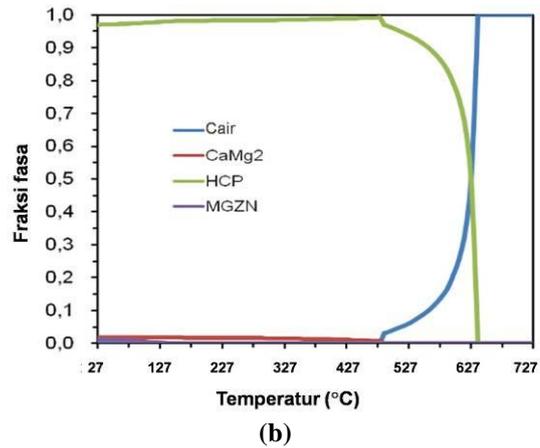
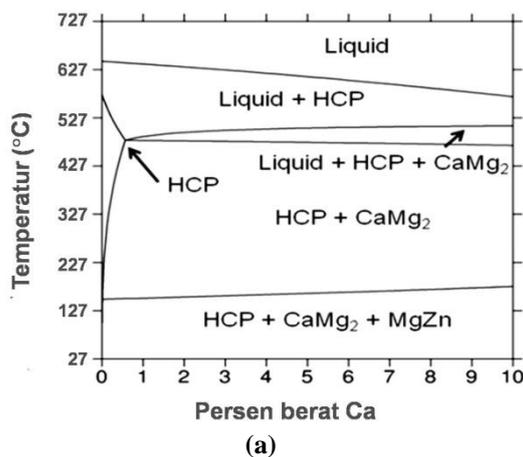
berbentuk silinder dan ditekan dengan beban sebesar 3,5 MPa. Sebagian dari serbuk hasil milling pada setiap komposisi kemudian diuji dengan DTA untuk mengetahui karakteristik termalnya.

Campuran serbuk paduan Mg-CaH₂-Zn dengan komposisi di atas dari hasil penekanan kemudian disintering dengan menggunakan tungku tabung di dalam atmosfer argon yang dilengkapi pengendali pemanasan yang dapat diprogram. Temperatur proses yang digunakan berdasarkan hasil uji DTA yaitu pada temperatur 350, 450 dan 600 °C masing-masing selama 6 jam dengan kecepatan pemanasan 10 °C/menit dan dilakukan pendinginan secara alami mencapai temperatur kamar pada akhir proses.

Hasil proses sintering kemudian dianalisa dengan menggunakan SEM dan XRD pada potongan melintang arah penekanan untuk sampel serbuk paduan Mg-CaH₂-Zn. Alat SEM yang digunakan adalah JEOL JSM-6390A sedangkan untuk uji XRD menggunakan alat uji XRD Shimadzu tipe XD610.

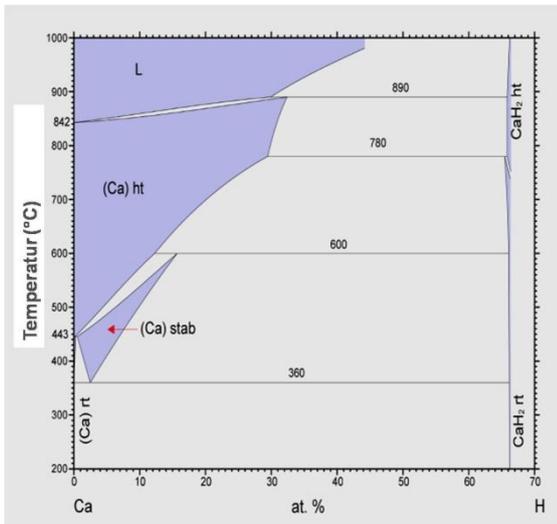
HASIL DAN PEMBAHASAN

Diagram Fasa



Gambar 1(a). Diagram fasa dari paduan Mg-(1-10 %berat) Ca-2Zn dihasilkan dari kalkulasi dengan menggunakan Thermo-Calc, dan **(b)** Fraksi fasa terhadap temperatur dari komposisi Mg-(1-10 %berat) Ca-2Zn^[17].

Diagram fasa sangat diperlukan untuk pembuatan metal selular dari serbuk paduan Mg-CaH₂-Zn sebagai dasar acuan untuk mengetahui fasa-fasa yang terbentuk pada suatu rentang temperatur dengan komposisi unsur tertentu. Karena CaH₂ mengandung unsur hidrogen, perhitungan diagram fasa dengan software Thermo-Calc hanya dapat dilakukan pada sistem paduan Mg-Ca-Zn. Namun pendekatan ini sudah dapat digunakan untuk memprediksi fasa yang terbentuk berdasarkan perubahan komposisi Ca. Gambar 1(a) menunjukkan diagram fasa Mg-(1-10 % berat) Ca-2Zn hasil perhitungan yang menyatakan komposisi serbuk paduan yang akan dibuat. Gambar 1(b) menunjukkan hubungan fraksi fasa terhadap temperatur dari komposisi paduan Mg-(1-10 % berat) Ca-2Zn. Pada komposisi Mg-(0-10%berat)Ca-2Zn (Gambar 1(a)), fasa Mg₂Ca akan terbentuk sebesar 0,02% dan stabil pada temperatur kamar sampai dengan temperatur 487 °C. Fraksi fasa HCP meningkat dari 0,96%-0,99% pada temperatur kamar sampai dengan 487 °C, dan kemudian menurun pada rentang temperatur 487-627 °C (Gambar 1(b)).

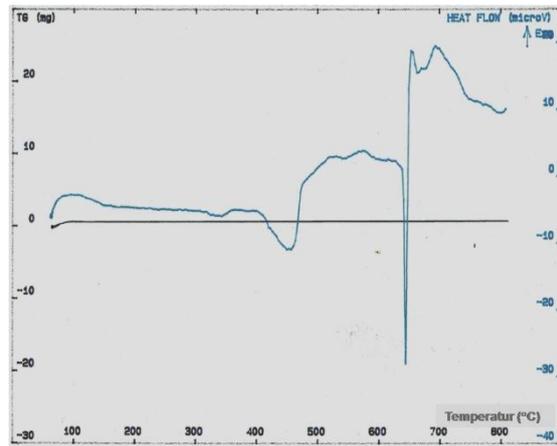


Gambar 2. Diagram fasa Ca-H₂ yang dikalkulasi kembali dengan menggunakan Thermo-Calc^[17-18].

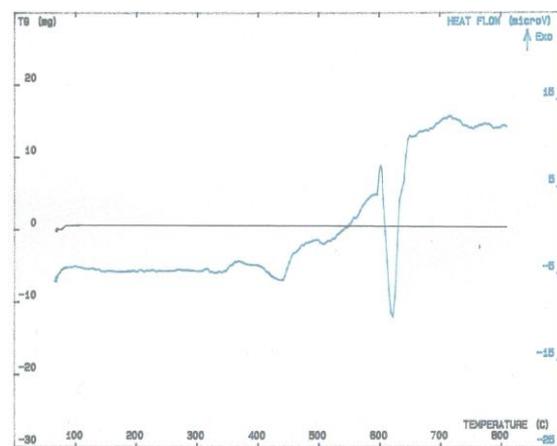
Gambar 2 menunjukkan diagram fasa Ca-H^[17,18] yang dibuat kembali dari diagram aslinya menggunakan software Thermo-Calc.

Hasil Uji DTA (*differential thermal analysis*)

Gambar 3-a dan 3-b menunjukkan grafik hasil DTA pada sistem Mg-CaH₂-Zn. Puncak-puncak dekomposisi termal gas (*gas thermal decomposition*) dari Mg-1,2CaH₂-2Zn adalah pada rentang temperatur 420-470 °C dan 640-650 °C (Gambar 3-a), sedangkan untuk Mg-10CaH₂-2Zn dekomposisi gas terjadi pada rentang temperatur 415-465 °C dan 610-640 °C (Gambar 3-b). Dari kedua gambar tersebut karakteristik termal (*thermal behaviour*) dari serbuk paduan Mg-1,2CaH₂-2Zn dan Mg-10CaH₂-2Zn tidak menunjukkan perbedaan yang sangat signifikan (Gambar 3-a dan 3-b).



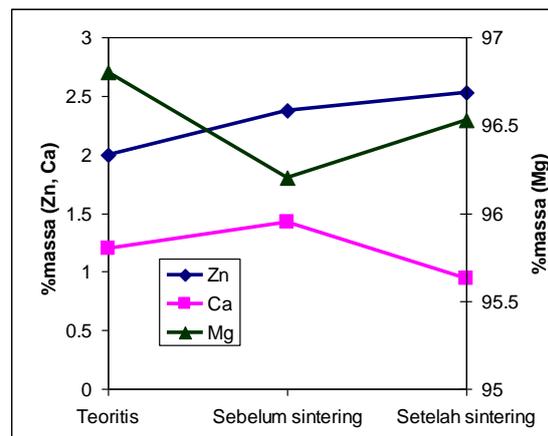
(a)



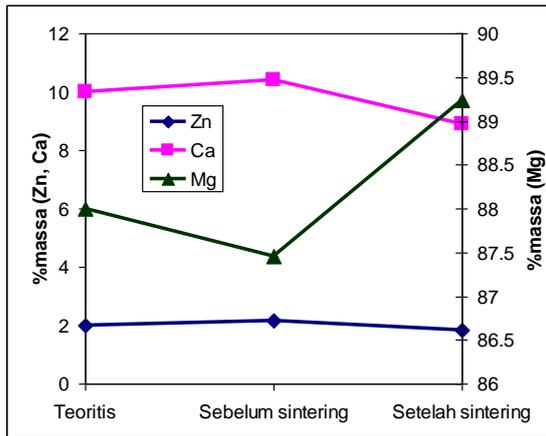
(b)

Gambar 3. Grafik hasil DTA (*differential thermal analysis*) setelah proses milling selama 6 jam untuk serbuk paduan; (a) Mg-1,2CaH₂-2Zn; dan (b) Mg-10CaH₂-2Zn

Hasil Analisa SEM-EDX



(a)

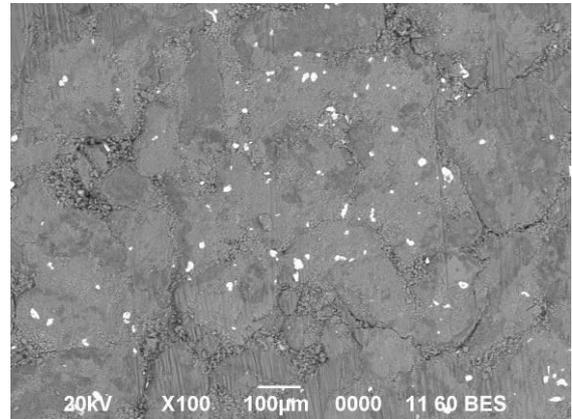


(b)

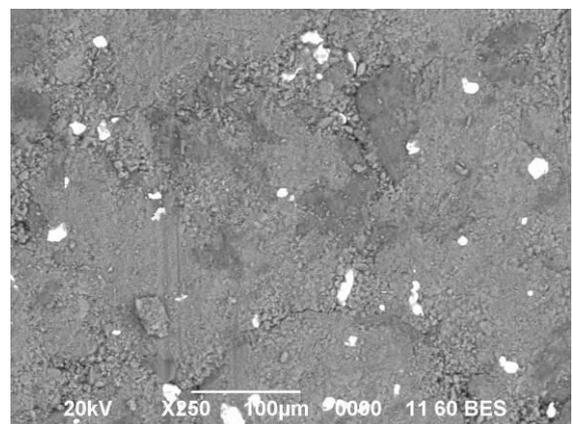
Gambar 4. Hasil analisa kuantitatif menggunakan EDX untuk sampel sebelum dan sesudah sintering dari: (a) Mg-1,2CaH₂-2Zn, (b) Mg-10CaH₂-2Zn.

Gambar 4a-4b menunjukkan hasil analisa kuantitatif menggunakan EDX dari sampel Mg-1,2CaH₂-2Zn dan Mg-10CaH₂-2Zn. Terlihat bahwa terjadi fluktuasi dibandingkan dengan komposisi teoritis yang diharapkan untuk sampel sebelum dan setelah sintering pada dua komposisi berbeda. Namun hasil yang didapatkan masih berada dalam batas galat untuk sensitivitas instrument EDX. Selain itu fluktuasi dapat juga disebabkan karena adanya unsur yang menghilang akibat perlakuan panas. Analisa mikrostruktur dari sampel yang telah disintering pada temperatur 600 °C dengan perbesaran 100, 250, 500 dan 1500 kali berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 5a-5d. Dari hasil pemindaian dengan elektron terlihat di permukaan sampel adanya spot berwarna putih yang tersebar cukup merata di matriks berwarna abu-abu. Hasil EDX juga menunjukkan matriks berwarna abu-abu memiliki kandungan Mg dan Ca. Secara spesifik Ca tersebar lebih banyak di daerah batas butir. Sedangkan partikel berwarna putih yang tampak tersegregasi di daerah batas butir adalah partikel Zn (5d). Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan keberadaan partikel Zn dapat menjadi faktor penguat di daerah batas butir^[13]. Hal ini yang menjadikan sifat mekanik dari material meningkat akibat terdispersinya partikel.

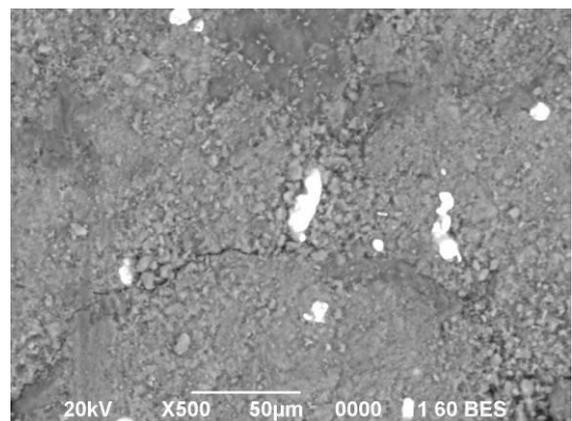
Fenomena ini secara khusus disebut dengan penguatan batas butir sebagaimana juga dilaporkan pada penelitian sebelumnya^[1-3].



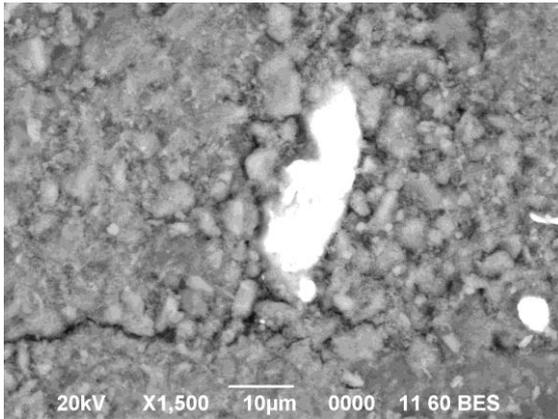
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 5. Mikrostruktur dari sampel Mg-Ca-Zn setelah disinter pada temperatur 600 °C dengan perbesaran: (a) 100×, (b) 250×, (c) 500× dan (d) 1500×.

Analisa XRD

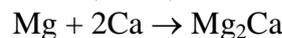
Gambar 6 menunjukkan grafik hasil analisa dengan XRD pada serbuk paduan Mg-CaH₂-Zn setelah proses *dry milling* dan sintering pada temperatur 350, 450, dan 600 °C. Analisa menggunakan XRD dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui fasa-fasa yang terbentuk dari pencampuran logam murni Mg-Ca-Zn-CaH₂. Dari Gambar 6 terlihat bahwa pencampuran mekanik sistem Mg-CaH₂-Zn setelah disintering masih menunjukkan fasa tunggal dan biner dari material precursor. Hal ini ditunjukkan pada puncak-puncak difraksi sudut 2θ untuk Mg, Zn, dan pada 34,45°; 63,05°; 42,05° dan puncak difraksi sudut 2θ untuk Mg₂Ca sebesar 32,2° dan 58,64° (Gambar 6).

Mg dan Ca memiliki kereaktifan yang tinggi sehingga dapat bereaksi dalam keadaan padat membentuk fasa baru Mg₂Ca dengan bantuan energi mekanik. Hal ini disebabkan karena Mg dan Ca memiliki energi ionisasi yang rendah dan bersifat reaktif sebagaimana umumnya unsur-unsur golongan alkali dan alkali tanah. Sebaliknya, logam Zn bersifat kurang reaktif jika dibandingkan Mg dan Ca.

Hasil XRD ini sesuai dengan hasil SEM yang menunjukkan logam Zn bersifat sebagai presipitat pada matriks Mg-Ca.

Namun dari hasil XRD diketahui bahwa Mg-Ca dapat bereaksi dengan logam Zn membentuk sistem terner Mg-Zn-Ca. Semakin meningkatnya temperatur sintering diketahui dapat meningkatkan intensitas difraksi dari sistem terner Mg-Zn-Ca dan sebaliknya puncak dari sistem biner Mg-Ca melemah. Hal ini mengindikasikan pembentukan senyawa berbasis Mg-Zn-Ca melalui rute pembentukan senyawa biner terlebih dahulu dengan reaksi terhadap Zn berlangsung pada reaksi final.

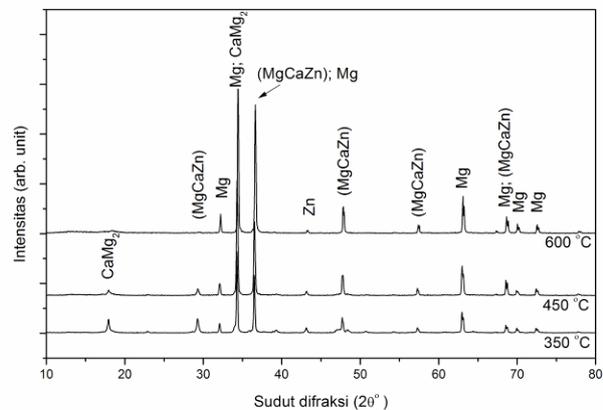
Model termodinamika untuk sistem biner Mg-Ca telah dilaporkan oleh Wasiur-Rahman^[19] yang mendeskripsikan energi Gibbs untuk reaksi pertukaran pasangan biner (J/mol):



$$\Delta^{\text{ex}} G_{\text{MgCa}}^{\text{liq}} = -131987,9 + 7,98T +$$

$$(6908,55 - 23,0T)X_{\text{CaCa}} + (8899,22 - 15,93T)X_{\text{MgMg}}$$

dengan ΔG sebagai energi bebas Gibbs, T untuk temperatur dan X adalah fraksi mol.



Gambar 6. Grafik hasil analisa dengan XRD pada serbuk paduan Mg-CaH₂-Zn setelah proses *dry milling* dan sintering pada temperatur (°C) = 350, 450, dan 600.

KESIMPULAN

Hasil studi awal pembuatan metal foam dan proses sintering untuk paduan Mg-Ca-Zn-CaH₂ dengan Komposisi paduan yang dipilih adalah sebesar Mg –2 %berat Zn – 1,2 % berat CaH₂; dan Mg –2 %berat Zn –

10 % berat CaH₂ dan temperatur sintering 350, 450, dan 600 °C :

1. Pada komposisi Mg-(0-10%berat)Ca-2Zn, fasa Mg₂Ca akan terbentuk sebesar 0,02% dan stabil pada temperatur kamar sampai dengan temperatur 487 °C. Fraksi fasa HCP meningkat dari 0,96%-0,99% pada temperatur kamar sampai dengan 487 °C, dan kemudian menurun pada rentang temperatur 487-627 °C.
2. Hasil DTA pada sistem Mg-CaH₂-Zn. Puncak-puncak dekomposisi panas gas (*gas thermal decomposition*) dari Mg-1,2CaH₂-2Zn adalah pada rentang temperatur 420-470 °C dan 640-650 °C, sedangkan untuk Mg-10CaH₂-2Zn dekomposisi gas terjadi pada rentang temperatur 415-465 °C dan 610-640 °C.
3. Dari hasil analisa menggunakan XRD, proses pencampuran secara mekanik serbuk Mg-Ca-Zn-CaH₂ menghasilkan fasa tunggal Mg, Zn dan Mg₂Ca selain fasa terner Mg-Ca-Zn.
4. Hasil SEM menunjukkan bahwa struktur sel terbuka masih belum sempurna terbentuk. Partikel Zn terdispersi pada batas butir dan berfungsi sebagai penguat sehingga menimbulkan terjadinya fenomena penguatan batas butir.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Kompetitif 2014. Terimakasih pula kami ucapkan kepada teknisi Lab. Metalurgi Fisik dan Manufaktur, Lab. Preparasi Ekstraksi serta Lab. Analisa Rekayasa Material P2M-LIPI yang telah membantu terlaksananya studi penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Friedrich H. E., Mordike B.I.. 2006. *Magnesium Technology*, Berlin. Springer.
- [2] Kainer K.U., 2003, *Magnesium Alloys and Technologies*, Weinheim. Wiley VCH.
- [3] Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. 2006. „Magnesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review”. *Biomaterials.* : 27, 1728-1734.
- [4] Witte F., Reinfenrath J., Muller P.P., Crosstack H-A., Nellesen J., Bach F.W., Bormann D, Rudert M. 2006. „Cartilage Repair on Magnesium Scaffolds Used as a Subchondral Bone : Replacement”. *Mateialwissenschaft und Wekstofftechnik.* : 37 (6), 504-508.
- [5] Witte F., Beyerabend F., Maier P., Fischer J., Stormer M., Blawert C., Dietzel W., Hort N. 2007., „Biodegradable Magnesium-Hydroxyapatite Metal Matrix Composites”. *Biomaterials.* : 28, 2163
- [6] Witte F., Ulrich H., Rudert M., Willbold E.. 2007., „Biodegradable Magnesium Scaffold: Part 1: Appropriate Inflammatory Response”. *J. Biomed. Mater. Res.* : 81A, 745-746.
- [7] Witte F., Ulrich H., Palm C., Willbold E.. 2007. „Biodegradable Magnesium Scaffold : Part II: Peri-Implant Bone Modelling”. *J. Biomed. Mater. Res.* : 81A, 757-765.
- [8] Witte F., Kaese V., H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lidenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen. 2005. „In Vivo Corrosion of Four Magnesium Alloys and The Associated Bone Response”. *Biomaterials.* : 26, 3557.
- [9] Witte F., Fischer J., Nellesen J., Cristak H-A., Kaese V., Pisch A., Beckmann F., Windhagen H. 2006. „In Vitro and In Vivo Corrosion Measurements of Magnesium Alloys”. *Biomaterials.* : 27, 1013.
- [10] Song G., Atrens A. 2003. „Understanding Magnesium Corrosion-a Framework for

- Improved Alloy Performance". *Adv. Eng. Mater.* : 5, 837.
- [11] Song G., Johannesson B., Hapugoda S., St.John D. 2004.,Galvanic Corrosion of Magnesium Alloy AZ91D in Contact with an Aluminum Alloy, Steel and Zinc". *Corros.Sci.* : 46, 995-997.
- [12] Lestari Franciska Pramuji, Thaha Yudi Nugraha, Kartika Ika, Sriyono Bambang. 2013. „Pengaruh Variasi Berat Foaming Agent CaH_2 terhadap Karakteristik Paduan MgCaZn Metal Selular Berbasis Sistem MgZnCaH_2 ". *Majalah Metalurgi*, V 28.2.2013, ISSN 0216-3188, hal 73-82.
- [13] Kartika Ika, Thaha Yudi Nugraha, Lestari Franciska Pramuji, Sriyono Bambang. 2014. „Characteristics of Mg-Ca-Zn Alloy Metallic Foam Based on MgZnCaH_2 System". *Advanced Materials Research*, 896, 2014, 267-271, DOI : 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.267.
- [14] Astrid, Haibel, Alexander, Rack, and John, Banhart. 2006. „Why are Metal Foam Stable?". *Applied Physics Letters*, 89, 154102.
- [15] Wolff Martin, Ebel Thomas and Dahms Michael. 2010.,, Sintering of Magnesium". *Advanced Engineering Materials No. 9.* : 829-836.
- [16] Nayeb-Hashemi A.A. and Clark J.B. 1998. „Phase Diagram of Binary Magnesium Alloys,, p. 63, ASM, Metals Park, Ohio.
- [17] Jansson B., Schalin M., Selby M. and Sundman B. 1993.,, Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy". *Quebec : The Metal Society of CIM*, pp. 57.
- [18] Peterson D.T. and Fattore V.G. 1961. „Calcium-Calcium Hydride Phase System". *J. Phys. Chem.*Vol 65. pp. 2062-2064.
- [19] Wasiur-Rahman S., Medraj M. 2009. „Critical Assessment and Thermodynamic Modeling of The Binary Mg-Zn, Ca-Zn and Ternary Mg-Ca-Zn Systems". *Intermetallic*, vol 17, : 10, pp. 847-864.