

NITRETAÇÃO A PLASMA DO AÇO ISO 5832-1: INFLUÊNCIA DE TEMPERATURAS ELEVADAS DE PROCESSAMENTO

R.F. dos Reis^{1*}; A.M. Maliska²; P.C. Borges¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Laboratório de Plasma, 80.230-901, Curitiba, PR

²Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Laboratório de Materiais, 88.040-900, Florianópolis, SC

Recebido: 23 de junho, 2007; Revisado: 13 de dezembro, 2007

Palavras-chave: nitretação, plasma, ISO 5832-1.

RESUMO

Corpos de prova de aço inoxidável ISO 5832-1 foram nitretados a plasma em atmosfera 90% vol. N_2 e 10% vol. H_2 , por um período de 1 hora. As temperaturas de processamento estudadas foram de 903, 1023 e 1143 K. As técnicas de análise empregadas foram à difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microdureza Vickers. Os resultados evidenciam o crescimento não difusivo da camada de compostos e o crescimento difusivo da camada nitretada. O aumento da temperatura leva a uma diminuição da dureza superficial acompanhada de uma maior profundidade de endurecimento devido ao aumento da difusividade na interface camada nitretada - substrato. A DRX mostrou a formação de nitreto de cromo (CrN) para todas as condições estudadas e, para a temperatura de 1143 K, a formação da fase α (Fe-Ni).

ABSTRACT

Samples of stainless steel ISO 5832-1 were plasma nitrided in gas mixture of 90% N_2 and 10% H_2 for 1 hour. The treatment temperature was selected in 903, 1023 and 1143 K. Treated samples were characterized by means of X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (MEV), energy-dispersive X-Ray (EDS) and Vickers microhardness. The results evidence the no diffusion growth of the compound layer and the diffusion growth of the nitrided layer. The increase of the temperature takes to decrease of superficial hardness accompanied of a larger hardening depth due to the increase of the diffusivity in the interface nitrided layer - substrate. DRX analysis shows the formation of chromium nitride (CrN) for all studied conditions and for treatment temperature of 1143 K the phase- α (Fe-Ni) formation.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma vasta aplicação industrial e biológica, graças a sua excelente resistência a corrosão. Em algumas situações, porém, sua baixa dureza e características tribológicas comprometem sua aplicação.

Várias técnicas vêm sendo empregadas com o objetivo de melhorar as características superficiais desses aços, dentre elas, a nitretação por plasma [1-4].

Em geral a nitretação por plasma produz sobre a superfície do material tratado uma camada (camada nitretada) composta por duas regiões. A mais externa é conhecida por camada branca ou de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão. A camada de difusão, onde o nitrogênio se encontra na forma intersticial ou na forma de nitretos de ferro ou de elementos de liga finamente dispersos, é caracterizada pelo perfil de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma [5].

Geralmente a camada de compostos dos aços inoxidáveis é formada por: nitretos de ferro do tipo Fe_4N (γ'), $Fe_{2,3}N$ (ϵ); uma fase metaestável conhecida como austenita supersaturada ou expandida (γ_N), podendo apresentar somente um ou mais destes compostos em função dos parâmetros de processamento [6, 7]. Porém, utilizando-se temperaturas usuais de tratamentos empregados em aços baixa liga ou ferramenta (superiores a 773 K), ocorre a precipitação de CrN. Tal precipitação promove um empobrecimento de cromo da matriz, tendo como conseqüência uma piora da resistência à corrosão, prejudicando também a formação da camada passiva característica desses materiais [6, 7].

Via de regra os trabalhos sobre nitretação de aços inoxidáveis apresentam resultados para uma faixa de temperatura de 623 a 973 K e evidenciam uma dependência dos resultados com os parâmetros empregados tais como: concentração de elementos de liga do material tratado, tempo e temperatura de processamento e mistura gasosa utilizada [1-8]. Verificam-se ainda controvérsias relativas a precipitação de CrN com a temperatura. No trabalho de Liang *et al.* [6] os autores concluem que a quantidade de CrN cresce com o aumento da temperatura (623 – 773 K), enquanto que na pesquisa de Souza *et al.* [3] verifica-se o oposto, ou seja, com o aumento da temperatura (673 – 823 K) existe uma diminuição da quantidade de CrN.

A presente pesquisa objetiva estudar os efeitos de temperaturas elevadas de nitretação (903, 1023 e 1143 K) nas características da camada nitretada do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1, aço este de grande utilização em aplicações biomédicas. Em estudo futuro estas camadas serão solubilizadas de modo a obter-se um material com alto teor superficial de nitrogênio.

* ricardo@utfpr.edu.br

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se o aço inoxidável ISO 5832-1, com a seguinte composição química (% peso): 0,017 %C; 1,75% Mn; 0,35% Si; 17,8% Cr; 14,3% Ni; 2,76% Mo; 0,077% N e o balanço % Fe; sendo a microestrutura de partida 100% austenítica.

Corpos de prova cilíndricos com 15,0 mm de altura foram obtidos a partir de uma barra de diâmetro 15,8 mm. Depois de cortados os corpos de prova foram preparados com emprego de lixas (até 1000 mesh) e polidos com uso de alumina em suspensão (1 μ m).

Antes do ciclo de nitretação às amostras foram submetidas a um processo de limpeza por ultrassom em álcool durante um período de 1 hora de forma a eliminar contaminantes como gorduras provenientes do manuseio.

A nitretação foi realizada em um reator provido de fonte pulsada pertencente ao Laboratório de Plasma da UTFPR. Para a nitretação utilizou-se duas etapas consecutivas: a primeira de limpeza e a segunda correspondente ao ciclo de nitretação propriamente dito.

Para a limpeza a plasma as amostras foram montadas no reator, realizado vácuo até aproximadamente 0,133 Pa (10^{-3} Torr) e aberta uma descarga de H₂. Este ciclo objetivou a remoção de óxidos da camada externa passiva característica dos aços inoxidáveis. A descarga foi realizada em uma pressão de 799,93 Pa (6,0 Torr), 673 K, durante 1 hora. A nitretação foi realizada na pressão de 1333 Pa (10 Torr), utilizando-se uma mistura gasosa de 90% N₂ / 10% H₂. O tempo de tratamento foi de 1 hora e as temperaturas empregadas foram: 903, 1023 e 1143 K. Após a nitretação as amostras foram resfriadas por convecção forçada na mistura até 573 K, seguido de resfriamento sob vácuo até a temperatura ambiente.

Após o processamento as amostras foram cortadas longitudinalmente, embutidas em baquelite, e preparadas metalograficamente de modo a avaliar a morfologia e espessura da camada obtida, além da obtenção do perfil de microdureza. A morfologia da camada foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30, sendo que o ataque empregado foi o eletrolítico utilizando-se ácido oxálico 10%. Análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas apenas em amostras selecionadas. Para a medida da espessura da camada foi empregado um analisador de imagens (Image Pro-Plus) acoplado a um microscópio óptico. As medidas de microdureza foram feitas em um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HVM 2 equipado com ponteira Vickers. A carga empregada foi de 50 gf (0,50 N) e o tempo de aplicação de 15 s.

Análises por difração de Raios - X foram realizadas para identificação das fases presentes em um difratômetro Philips X'Pert utilizando-se radiação CuK α ($\lambda = 1,54060$), corrente de 30 mA e voltagem de 40kV. A faixa angular de 20° a 120° (2 θ) foi investigada a uma velocidade de varredura do goniômetro de 0,05 °/s. Além da análise superficial (região A das figuras 2, 3 e 4) também foram realizadas análises em outras profundidades de modo a avaliara alterações morfológicas observadas. O desbaste das amostras foi realizado

mecanicamente com uso de lixas de granulometria 400 e 600 mesh. A definição da profundidade de desbaste foi realizada com base nos cortes longitudinais (figuras 2, 3 e 4). O controle do desbaste foi realizado com o auxílio de um relógio comparador com precisão de 1 μ m.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MORFOLOGIA E FASES PRESENTES

As fases para o material conforme fornecido foram identificadas por DRX. O difratograma é apresentado na figura 1 e mostra a presença de 100 % de austenita. Para as amostras processadas nas temperaturas de 903, 1023 e 1143 K a estrutura típica da camada nitretada é ilustrada nas figuras 2, 3 e 4 respectivamente. Para as temperaturas de 1023 e 1143 K a camada nitretada é formada pelas porções correspondentes a camada de compostos e de difusão, sendo que a transição entre as duas é gradual.

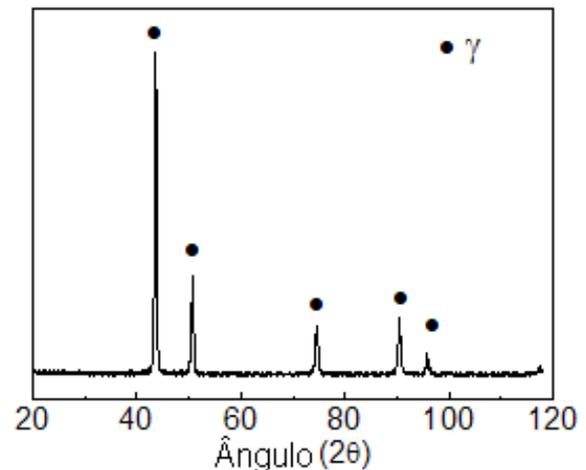


Fig. 1 – Difratograma do aço ISO 5832-1 como fornecido. γ indica os picos de difração de Raios - X da austenita.

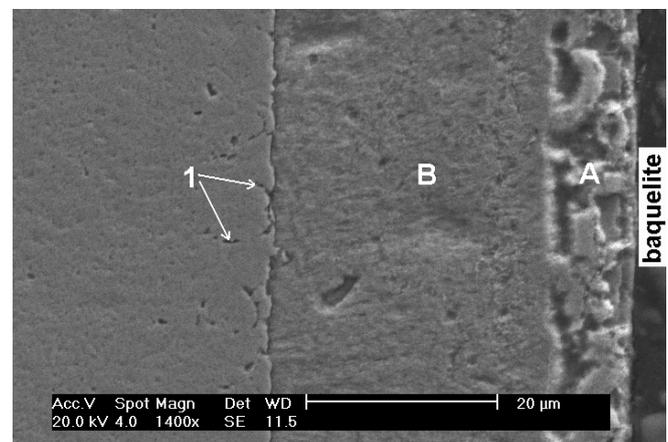


Fig. 2 – MEV - Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado a 903 K por 1h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

Nas amostras processadas a 903 K observa-se um pequeno ataque intergranular abaixo da camada de compostos (ver ponto 1 da figura 2) indicando precipitação de fases ricas em cromo nesta região. Acredita-se que este fato ocorra devido ao maior coeficiente de difusão em contorno de grão. Como não ocorreram alterações da dureza e ainda o fato de que para tempos maiores não houve crescimento desta camada [9] não se considerou esta região como sendo camada de difusão.

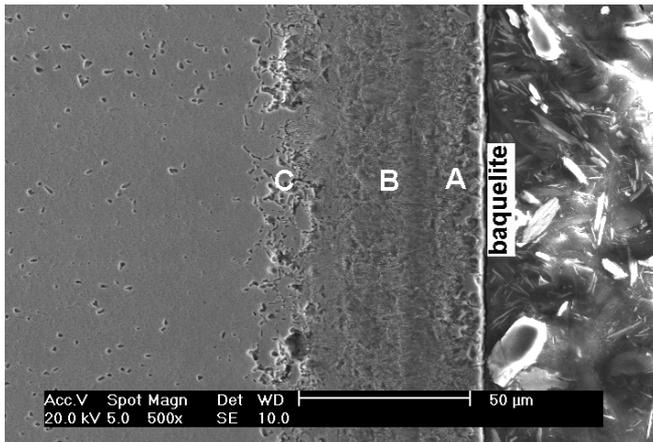


Fig. 3 – MEV – Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado a 1023 K por 1h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

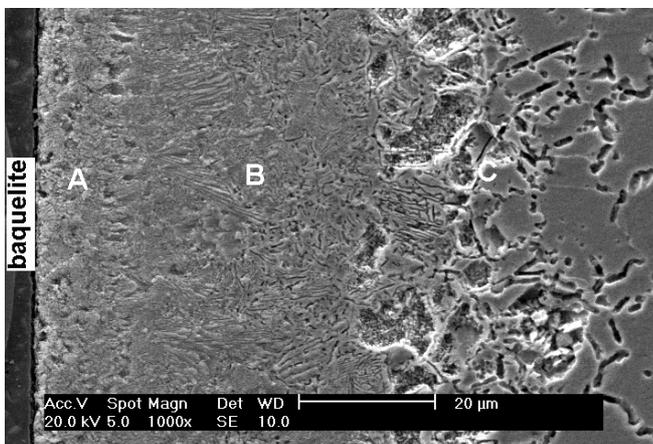


Fig. 4 – MEV - Micrografia do aço ISO 5832-1 nitretado a 1143 K por 1h. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

A morfologia da camada nitretada a 903 K (figura 2) apresenta, até uma profundidade de aproximadamente 07 μm , um aspecto poroso e irregular (região A). Esta morfologia também foi observada no trabalho de Gontijo *et al.* [8] e foi associada à presença da fase γ_N . Análise por DRX confirmou a presença desta fase juntamente com o nitreto de cromo (CrN), conforme mostra o difratograma da figura 5 (superfície). A presença do nitreto de cromo era esperada já que a temperatura empregada é superior a 773 K [1-3, 5, 7]. Para o restante da camada (região B) vê-se uma morfologia homogênea com transição abrupta para o substrato. A iden-

tificação das fases presentes nesta região (DRX) foi realizada a uma profundidade de desbaste de 25 μm .

A análise dos difratogramas da Figura 5 permite observar que as fases presentes a 25 μm de profundidade são as mesmas presentes na superfície. Nota-se, porém, que os picos correspondentes à fase γ_N apresentam-se mais estreitos, indicando uma menor saturação de nitrogênio [1]. A avaliação da relação de intensidade dos picos das fases γ_N / CrN indica também uma menor quantidade da fase CrN na profundidade de 25 μm quando comparado à superfície. Estas observações permitem concluir que existe um gradiente de nitrogênio que decai à medida que se aumenta a profundidade em relação à superfície. Além da distribuição do nitrogênio ao longo da camada, outra justificativa para as diferenças morfológicas encontradas pode ser atribuída as interações do plasma com a superfície da amostra.

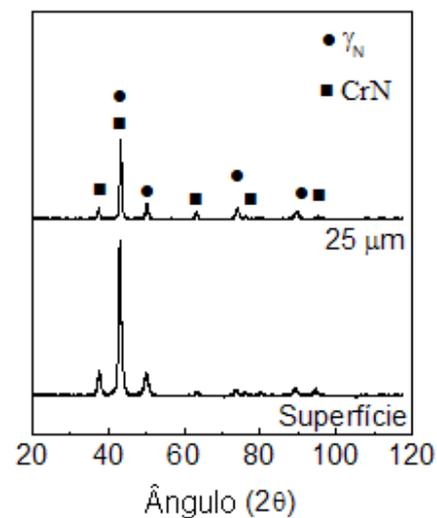


Fig. 5 – Difratograma do aço ISO 5832-1 nitretado a 903 K por 1h.

Para a camada nitretada em 1023 K (figura 3) a porção correspondente à camada composta também mostra variações morfológicas em função de sua profundidade. É possível identificar dois tipos de morfologia: a primeira vai da superfície até aproximadamente 25 μm (região A) e a segunda até o final da referida camada (região B). A porção correspondente à camada de difusão é caracterizada pelo ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C). Segundo a análise por DRX as fases presentes na superfície da amostra são o nitreto de cromo (CrN) e a austenita expandida (γ_N), conforme mostra o difratograma da figura 6 (superfície). Comparando-se o difratograma da figura 6 (superfície) com o da figura 1 (como fornecido) verifica-se que, embora não ocorram alterações nas posições angulares, os picos individuais de austenita estão ligeiramente mais espessos, indicando a formação de uma solução sólida de nitrogênio na austenita e caracterizando a austenita expandida (γ_N). No estudo de difração referente à região morfológica B, na profundidade de 33 μm , identificaram-se às fases: nitreto de

romo (CrN), austenita (γ) e uma fase denominada α cuja análise baseada no espectro indicou ser a fase α do sistema Fe-Ni. A comparação da intensidade dos picos da fase CrN ($2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$) permite verificar que a quantidade desta fase diminui ao longo da camada. Com respeito à fase α (Fe-Ni) sua presença já foi relatada em outros trabalhos [6, 10, 11] e vem sendo associada à perda de cromo da matriz devido à precipitação do nitreto de cromo (CrN).

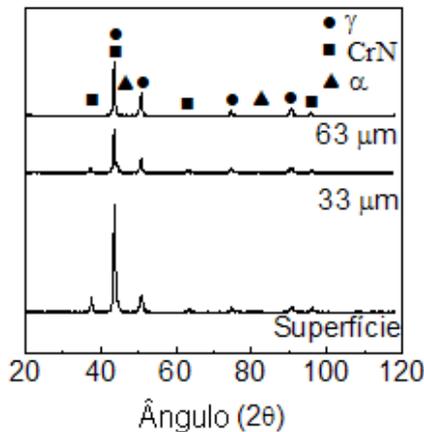


Fig. 6 – Difratograma do aço ISO 5832-1 nitretado a 1023 K por 1h.

O empobrecimento de cromo na matriz devido à precipitação de CrN foi avaliado por EDS próximo ao precipitado. O resultado mostra uma região rica em Ni (19,5% wt) e pobre em Cr (3,5% wt).

Na superfície temos mais precipitação de CrN do que na região B, porém a fase α só aparece na região B. Isto parece contraditório com o relatado anteriormente. A explicação para a não formação da fase α (Fe-Ni) na superfície da amostra esta associada a presença do nitrogênio em solução sólida.

A figura 7 mostra que a precipitação de CrN na região B da camada nitretada a 1023 K possui um aspecto característico. Este foi classificado como precipitação descontínua do nitreto de cromo, cuja morfologia guarda grande similaridade com a da perlita dos aços carbono. A precipitação descontínua de nitreto de cromo foi identificada em outros trabalhos e denominada também por: precipitação com estrutura lamelar ou ainda perlita de nitrogênio e é associada a regiões de grande saturação de nitrogênio [2, 11-15].

Na porção correspondente a camada de difusão (região C) realizou-se um estudo por DRX a uma profundidade de 63 μm . Embora a existência de fases ricas em Cr seja evidenciada pelo ataque intergranular existente nesta região, no difratograma foi observada apenas a presença da fase austenita (γ). Tal fato esta associado à pequena quantidade de fases precipitadas.

Para as amostras processadas 1143 K (figura 4), assim como ocorrido para as outras temperaturas, observa-se que a porção correspondente à camada composta mostra variações morfológicas em função de sua profundidade. É possível i-

dentificar dois tipos de morfologia: a primeira vai da superfície até aproximadamente 15 μm (região A) e a segunda até o final da referida camada (região B). A porção correspondente à camada de difusão novamente é caracterizada pelo ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C). As fases presentes na superfície da amostra foram identificadas como sendo: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni), conforme se observa no difratograma da figura 8 (superfície).

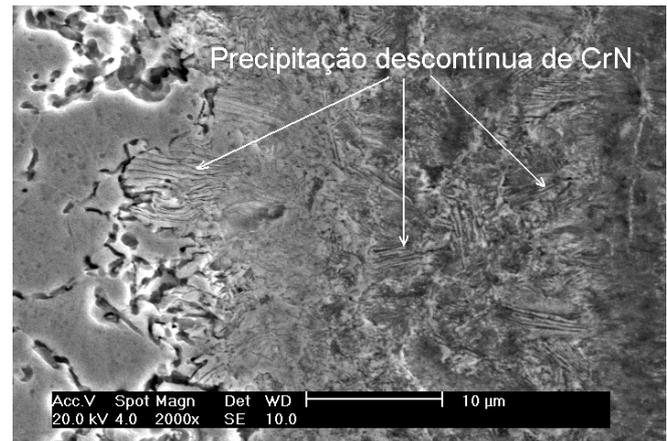


Fig. 7 – Ocorrência de precipitação descontínua de CrN observada nas amostras nitretadas a 1023 K.

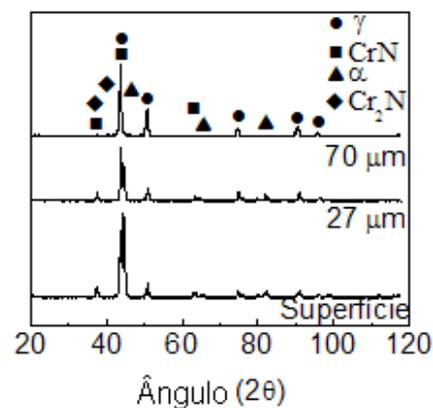


Fig. 8 – Difratograma do aço ISO 5832-1 nitretado a 1143 K por 1h.

As posições angulares, bem como a largura dos picos correspondentes a fase austenita (γ), guardam similaridade com a condição de fornecimento (figura 1), indicando não haver formação de solução sólida de nitrogênio. A presença do nitreto de cromo (CrN), conforme já discutido, era esperada em virtude da temperatura de processamento. A formação da fase α (Fe-Ni) novamente se deve a dois aspectos: empobrecimento de cromo devido a precipitação de CrN e ausência de nitrogênio em solução sólida na austenita.

Para a morfologia B (profundidade de 27 μm) as fases identificadas no DRX foram às mesmas da superfície, ou seja: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni). Uma comparação entre os difratogramas da superfície e da primeira morfologia (27 μm), baseada na intensidade dos picos onde a fase CrN aparece sozinha ($2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$), permite verificar que não ocorre variação significativa na quantidade desta fase. No entanto um gradiente de nitrogênio entre a superfície e o interior da camada pode ser constatado pela variação morfológica da precipitação de CrN. Para maiores profundidades ocorre a existência conjunta da precipitação descontínua e contínua, o que, conforme Machado [12], indica uma diminuição da concentração de nitrogênio. Próximo à interface camada composta / camada de difusão a precipitação contínua fica ainda mais evidente, conforme ilustra a figura 9. Pode-se observar a morfologia de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si (região A) e a existência de um arranjo de precipitados paralelos e próximos, chegando a lembrar a ocorrência de precipitação descontínua (região B).

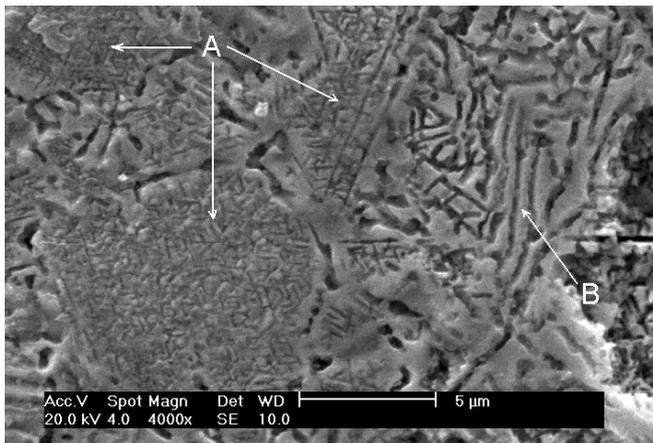


Fig. 9 – Detalhe da morfologia da precipitação contínua observada nas amostras nitretadas a 1143 K.

Ainda para a segunda morfologia (região B) é possível verificar uma diminuição da quantidade de fase α . Esta observação é baseada na intensidade dos picos onde esta fase aparece sozinha ($2\theta = 44,64$; $2\theta = 64,98$ e $2\theta = 82,28$ e 2θ). Este fato é associado à mudança na morfologia da precipitação de CrN. A precipitação contínua causa um menor empobrecimento de cromo na matriz do que a precipitação descontínua [12].

Para determinação das fases presentes na camada de difusão (região C) procedeu-se análise a uma profundidade de 70 μm . Diferente das condições de tratamento anteriores identificou-se, além da fase austenita (γ), o nitreto de cromo (Cr_2N). Como a concentração de nitrogênio nesta região é baixa, associa-se a presença da fase γ a austenita do material base. Já a presença do nitreto de cromo Cr_2N está associada a maior difusividade do nitrogênio para a temperatura empregada quando comparado com as temperaturas anteriores.

3.2 CRESCIMENTO DA CAMADA NITRETADA

A espessura média das camadas (d) é apresentada na tabela A.

Tabela A – Espessura (d) da camada nitretada x temperatura de nitretação.

Temperatura [K]	Composta d [μm]	Nitretada (composta + difusão) d [μm]
903	40 ± 3	40 ± 3
1023	53 ± 3	68 ± 4
1143	47 ± 3	97 ± 4

Verifica-se que para a camada composta existe uma tendência de diminuição de espessura para temperaturas maiores, o que evidencia um comportamento não difusivo. Este comportamento já foi relatado e discutido em trabalho anterior [15].

De modo a avaliar o comportamento do crescimento da camada nitretada foi plotada a curva espessura da camada [$\ln(d^2)$] versus temperatura ($1/T$) a qual é apresentada na figura 10.

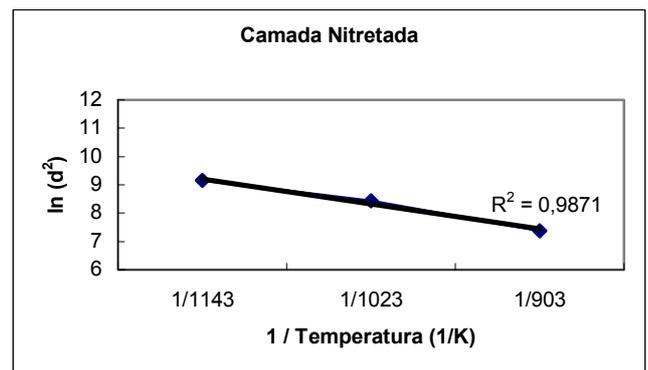


Fig. 10 – Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) x Temperatura de nitretação ($1/T$).

Mesmo com o conhecimento prévio de trabalho anterior [9] onde se verificou o crescimento não difusivo com o tempo da camada nitretada a 903 K, o crescimento da camada nitretada, em função da temperatura, é condizente com um processo difusivo. Na linearização o coeficiente de correlação linear (R^2) encontrado foi de 0,9871. Com base no diagrama da figura 10 pode-se estimar o valor de Q_d , ou seja, da energia de ativação para a difusão. Este valor, que representa a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos, foi estimado em 132 kJ/mol. Este resultado é condizente com os citados no trabalho de Menthe & Rie [2].

3.3 MEDIDAS DE MICRODUREZA

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras nitretadas em função da espessura da camada nitretada e são apresentadas na figura 11.

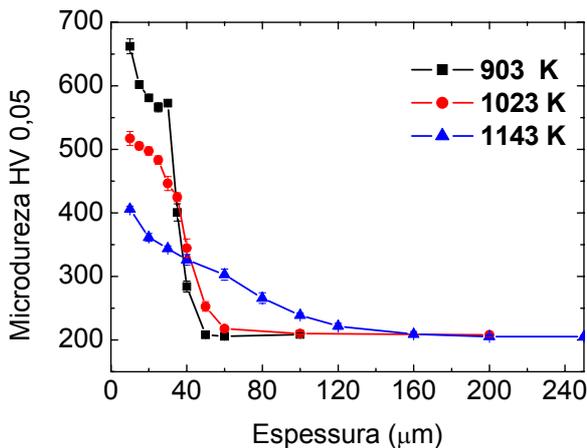


Fig. 11 – Perfil de microdureza Vickers das amostras nitretadas nas diferentes temperaturas.

O perfil de microdureza mostra que houve elevação de dureza na camada, sendo este mais efetivo dentro da camada de compostos. Analisando a figura 11 observa-se que existe uma tendência de diminuição nos valores de microdureza com elevação da temperatura de nitretação e ampliação da profundidade de endurecimento. Esta característica difere da relatada em pesquisas empregando temperaturas mais baixas onde o aumento da temperatura leva ao maior endurecimento da camada nitretada [7, 13].

O decréscimo dos valores de microdureza ocorre devido à diminuição da concentração de nitrogênio na camada. Outro fator importante é que com o aumento da temperatura os precipitados são maiores e em menor número, conforme já comentado no trabalho de Borges *et al.* [16]. Isto leva ao aumento da distância média entre os precipitados e consequentemente facilita o movimento das discordâncias e, desta forma, a dureza diminui. Já o acréscimo na profundidade de endurecimento com a temperatura está relacionado a maior difusividade do nitrogênio no material.

4. CONCLUSÕES

Amostras de aço inoxidável ISO 5832-1 foram nitretadas a 903, 1023 e 1143 K. Análises utilizando: MEV, EDS, EDX e Microdureza permitem as seguintes conclusões:

1. O crescimento da camada nitretada é regido por um processo difusional para a faixa de temperatura estudada. O mesmo não ocorre para a camada de compostos.
2. Para temperaturas elevadas a saturação superficial de nitrogênio é inversamente proporcional a temperatura de nitretação.
3. Existe um gradiente na concentração de nitrogênio da camada nitretada, sendo que a concentração diminui ao longo da mesma.

4. A precipitação de CrN empobrece a matriz em cromo, favorecendo a formação da fase α (Fe-Ni).
5. O empobrecimento de cromo na matriz, relativo a precipitação de CrN, é mais intenso quando da precipitação descontínua do que da precipitação contínua.
6. A microdureza da camada nitretada diminui com o aumento da temperatura de tratamento, ocorrendo ainda um aumento da difusividade da interface camada nitretada / matriz.

AGRADECIMENTO

Os autores gostariam de agradecer a Villares Metals pela doação do material utilizado na pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H.J., *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 205.
2. MENTHE, E.; RIE, K.T., *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 199.
3. SOUZA, S.D.; OLZON-DIONYSIO, M.; MIOLA, E.J.; PAIVA-SANTOS, C.O., *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 176.
4. MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.T., *Surface and Coatings Technology* 133-1134 (2000) 259.
5. SUNDARARAMAN, D.; KUPPUSAMI, P.; RAGHUNATHAN, V.S., *Surface and Coatings Technology* 30 (1987) 343.
6. LIANG, W.; JUNCAI, S.; XIAOLEI, X., *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 31.
7. LIANG, W., *Applied Surface Science* 211 (2003) 308.
8. GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P., *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 10.
9. REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C., Nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: Influência do tempo de tratamento, *Revista Matéria*, artigo submetido.
10. GONTIJO L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 24 (2005) 81.
11. COLLINS, G.A.; HUTCHINGS, R.; SHORT, K.T.; TENDYS, J.; LI, X.; SAMANDI, M., *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 417.
12. MACHADO, I.F., *Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos – austeníticos (duplex) contendo altos teores de nitrogênio*. Tese de doutorado (1999), EPUSP, USP, São Paulo (SP).
13. BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2474.
14. GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P., *Revista Matéria* 10 (2005) 502.
15. REIS, R.F.; SCHREINER, W.H.; BORGES, P.C., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 25 (2006) 183.
16. BORGES, P.C.; MARTINELLI, A.E.; FRANCO, C.V., *Materials and Corrosion* 55 (2004) 594.