

ASPECTOS RELACIONADOS À OBTENÇÃO E À CARACTERIZAÇÃO DE TITÂNIO COM POROSIDADE TRIDIMENSIONAL

N.A. Braga^{1*}; M.R. Baldan¹; N.G. Ferreira¹; C.A.A. Cairo²; F. Piorino Neto²

¹ INPE, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Avenida dos Astronautas, 1758, 12.227-010, São José dos Campos, SP

² CTA, Divisão de Materiais, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, 12.228-904, São José dos Campos, SP

Recebido: 09 de julho, 2008; Revisado: 09 de setembro, 2008

Palavras-chave: Titânio, Metalurgia do pó, Porosidade tridimensional.

RESUMO

São apresentados neste trabalho os resultados referentes ao processamento de compactos de titânio puro pelas técnicas da Metalurgia do Pó. A sinterização de pré-formas foi a rota utilizada e os parâmetros de processamento utilizados para a obtenção dos compactos com porosidade interna e interconectada são descritos. Uma detalhada caracterização morfológica e estrutural foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Difração de Raios X.

ABSTRACT

In this work, the results related with pure titanium compacts processing by Powder Metallurgy techniques are presented. The chosen sintering of preforms route was used and the processing parameters used for the compacts with internal and interconnected porosity obtention are described. A detailed morphological and structural characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by X-ray Diffraction measurements.

1. INTRODUÇÃO

O titânio é um elemento de transição que apresenta excelentes propriedades físicas, dentre as quais se destaca o seu elevado ponto de fusão (1668 °C), o ponto de ebulição de 3287 °C, a baixa massa específica de 4,54 g.cm⁻³ e o módulo de elasticidade acima de 12,7 x 10⁴ MPa [1]. Pelo fato do módulo de elasticidade do mesmo ser muito maior do que de outros metais leves como Mg e Al, o titânio compete com estes para aplicações estruturais espaciais e nanoaeroespaciais [2], uma vez que seu ponto de fusão é muito maior. Dentre as propriedades químicas, destaca-se a alta reatividade deste metal, o que constitui uma desvantagem no seu processamento [3,4]. O titânio combina-se muito facilmente com outros elementos principalmente gases, como o hidrogênio, o nitrogênio e o oxigênio, os quais dissolvem rapidamente no metal líquido ou sólido acima de aproximadamente 400 °C provocando a perda de ductilidade ou fragilização deste.

O titânio puro apresenta alotropia [5]. À temperatura ambiente tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta, chamada de fase alfa, a qual é estável até 882 °C; acima desta temperatura a estrutura muda para cúbica de corpo centrado, um alótropo chamado de fase beta. Elementos de liga como Al, Sn, Ni e Cu estabilizam a fase alfa, enquanto que Mo, V e Ta tendem a estabilizar à temperatura ambiente a fase β. Uma liga importante do ponto de vista industrial é a Ti-6Al-4V, a qual contém 6% de Al e 4% de V e apresenta as duas fases estruturais (cerca de 50% de α e 50% de β). Devido às propriedades anteriormente descritas, o titânio é caro de produzir, fabricar, usinar e sobretudo difícil de ser obtido por processamento via fase líquida. A Metalurgia do Pó [6,7] constitui uma técnica onde todas estas dificuldades podem ser diluídas, produzindo-se titânio volumétrico a temperaturas mais baixas e sob condições que permitem consolidar o metal ainda na fase sólida, minimizando os problemas referentes à sua elevada reatividade química. Os custos podem ser reduzidos pela utilização de técnicas conhecidas como “near-net shape” [2, 8-11], ou seja, produção de peças e artefatos deste metal já no formato final desejado.

A Metalurgia do Pó é um conjunto de técnicas utilizadas para produzir compostos metálicos ou cerâmicos por meio de produção do pó e sua consolidação pela aplicação de pressão e calor em temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário. As etapas de processamento de um material metálico, por esta técnica, envolvem entre outras, a obtenção e a moagem do pó, bem como a conformação e sinterização de peças a partir do mesmo. A sinterização é um processo de consolidação por queima (na presença ou não de oxigênio), onde as partículas do pó são unidas formando agregados de alta resistência mecânica. Como consequência, tem-se a diminuição da porosidade da peça e aumento da densificação. A sinterização ocorre a partir de 1/2 a 2/3 da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e da energia superficial) obtida pela substituição de um pó solto tendo superfícies com alta energia (sólido-vapor) por um sólido ligado tendo contornos de grão com energia mais baixa.

Durante a sinterização do titânio [12] é comum o uso de ultra alto vácuo. Este procedimento é necessário devido à formação de uma camada de óxido superficial que apesar de

* neila@las.inpe.br

inicialmente ser dissolvida, pode surgir novamente devido à já comentada alta reatividade deste metal.

Apesar do uso da sinterização à vácuo ser o método mais amplamente utilizado, pode-se alternativamente utilizar argônio purificado para a sinterização [13, 14]. O grau de densificação em argônio é um pouco menor do que no vácuo. O forno utilizado para a sinterização, além de permitir a entrada de gás inerte para experimentos onde a mesma é requerida, deve funcionar com uma bomba de difusão gasosa podendo-se estabelecer um conjunto de bombas que permitam serem atingidos vácuo de até 10^{-7} Torr à temperaturas de picos. Em alguns casos são utilizados “traps” frios para condensar o cloreto de sódio vaporizado do titânio obtido nos processos Kroll ou Hunter [15] e outras impurezas, as quais podem impedir a performance da bomba de difusão.

Pelo fato das velocidades de difusão serem altas na região da fase β , a sinterização é geralmente feita a temperaturas maiores de 880°C. O Ti puro pode ser sinterizado em cerca de 1000°C. A adição de elementos de liga faz com que as temperaturas subam para 1200 a 1700°C a fim de se permitir a completa interdifusão e assim obterem-se as características desejadas.

A microestrutura que surge após lento resfriamento é a microestrutura beta transformada, a qual é considerada uma estrutura inferior àquelas obtidas por materiais trabalhados convencionalmente. Esta limitação não é significativa para o caso de peças obtidas de titânio puro comercial porque a tensão estática e a resistência à corrosão são mais importantes. Somente propriedades relacionadas à fadiga e a tenacidade à fratura são afetadas por esta microestrutura.

Como o titânio puro e suas ligas são geralmente pouco dúcteis e por este motivo não podem ser transformados em pó por cominuição (moagem), é necessária uma alternativa para reduzir o tamanho das partículas do pó. Uma vez que este reage com hidrogênio para formar hidretos os quais são frágeis tornando a cominuição fácil, pode-se hidrogenar o metal num processo conhecido como **Hidreto-Dehidreto** [8].

O método HDH é baseado no fato do titânio reagir muito facilmente com o hidrogênio produzindo hidretos de titânio, os quais exercem forte influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do titânio [16-20]. Isto se deve ao fato destas reações produzirem, não apenas o surgimento de novas fases, mas também pela interferência destas fases em parâmetros, como o parâmetro de rede do titânio e a orientação e morfologia da fase precipitada. O processo de hidrogenação do titânio é bastante complicado dependendo de parâmetros como temperatura, pressão, concentração do gás e também do método utilizado.

O trabalho aqui apresentado discute alguns aspectos relacionados com a produção de compactos de titânio puro com porosidade controlada pela técnica da sinterização de pré-formas, bem como, aqueles referentes à caracterização deste tipo de material.

2. EXPERIMENTAL

Uma vez que a reação de hidrogenação do titânio é extremamente exotérmica, esta requer equipamentos especiais. O

forno de alto vácuo tipo ASTRO (modelo 1000-3060-FP-20) da Thermal Technology Inc.) utilizado para este fim, trabalha com um conjunto de bombas que permitem obter um vácuo de até 10^{-7} Torr para a hidrogenação do Ti puro. Este forno foi utilizado para fragilizar o pó de titânio obtido pelo processo Kroll com os seguintes parâmetros experimentais para a hidrogenação de 300 g de titânio: temperatura do início da reação de 680 °C, pressão de 0,07 MPa e tempo de hidrogenação de 1 hora. Após a hidrogenação o titânio fica fragilizado, facilitando o processo de moagem controlada.

Para evitar alta densificação dos compactos, o pó obtido por HDH foi peneirado e sua distribuição de tamanho de partículas determinada. Com a finalidade de se obter compactos com porosidade controlada, amostras do pó com tamanho médio de partículas de 350 μm foram compactadas por prensagem uniaxial a 110 MPa utilizando uma prensa hidráulica da Carver Laboratory Press. A pressão de compactação uniaxial adotada surgiu como resultado de pesquisa em que se objetivou determinar a menor pressão de compactação adequada à produção dos compactos com a porosidade desejada e com propriedades mecânicas mantidas em um valor mínimo para as aplicações desejadas.

Os compactos foram, então, sinterizadas a 1200 °C em vácuo de 10^{-7} Torr no forno tipo ASTRO. Foram confeccionados compactos no formato cilíndrico nas dimensões de 12 mm de diâmetro por 3 mm de espessura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, das partículas do pó obtido por este processo. As superfícies das partículas apresentaram porosidade e rugosidade decorrentes do processo de dehidrogenação. O formato angular apresentado por estas partículas constitui-se uma desvantagem para a fluidez no momento de deposição do pó nas cavidades do molde utilizado para a compactação, uma vez que o fluxo é restringido devido a pontes formadas entre as partículas angulares; como consequência, a densidade de empacotamento é baixa e menos consistente quando comparada com o empacotamento de partículas esféricas. Contudo, para a obtenção de compactos porosos, o pó assim obtido, mostrou-se ideal, já que a baixa densidade de empacotamento deve contribuir para a formação de maior porosidade residual.

Para se obter compactos de titânio com máxima densificação geralmente são empregadas sinterizações de pré-formas compactadas a pressões superiores a 415 MPa [8]. Nestes casos, são obtidas densidades à verde (densidades antes da sinterização) entre 85 a 90%. Posterior sinterização combinada com aplicação de pressão isostática pode elevar a densificação para valores da ordem de 95 a 99,5% [21]. A sinterização de pré-formas é importante, pois provê uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compactos em relação à sinterização do pó livre, mas para se obter a porosidade desejada no metal, faz-se então necessário trabalhar com as menores pressões de compactação possíveis.

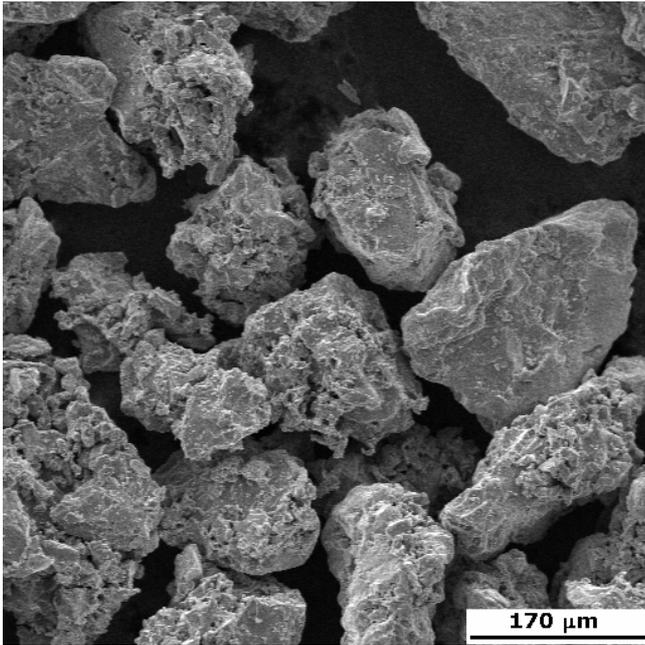


Figura 1 - Imagem MEV do pó de titânio obtido pelo processo Krool e fragilizado pela técnica HDH.

A Figura 2a, apresenta a morfologia da superfície de um dos compactos obtidos por metalurgia do pó. A imagem revela uma visão geral da amostra, representada por planos inseridos numa estrutura aleatoriamente direcionada. É possível identificar, nesta imagem, vários tipos de planos. Os planos mais superiores são representados na Figura 2a, como planos de número 1. Estes planos formam regiões com dimensões variando em torno de 50 μm e 100 μm representadas por patamares, os quais se comunicam com o exterior. É possível observar que mesmo nos patamares, a superfície é ondulante, o que é proveniente da irregularidade da superfície das partículas do pó de titânio utilizadas para a confecção dos compactos. Abaixo destes planos estão os planos de número 2, que são formados por hastes com dimensões menores que os patamares (cerca de 20 μm) que se propagam em direções aleatórias, formadas durante a etapa de sinterização. É importante observar que tais planos apresentam uma face superior (voltada para cima em relação aos planos 1) e uma face inferior (voltada para baixo em relação aos planos 1). A formação destas hastes deve-se ao processo de propagação do material durante a sinterização devido aos mecanismos de transferência de massa no estado sólido.

Adentrando mais ainda no compacto sinterizado, têm-se os planos representados pelo número 3, os quais se comunicam diretamente com o interior do compacto culminando nos buracos. Em muitos casos, estes planos formam canais que, ao se propagarem para o interior do compacto, irão dar origem aos poros de transporte, que são melhor definidos no decorrer da discussão.

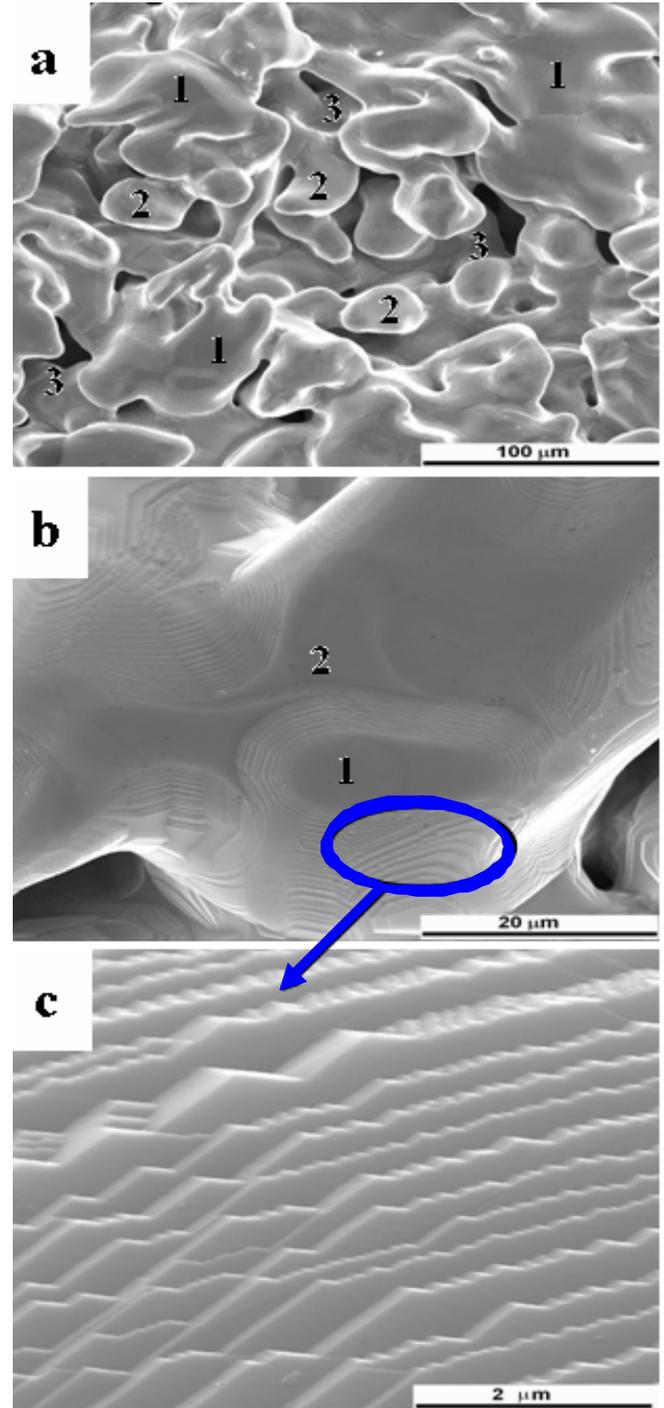


Figura 2 – (a) Visão geral da superfície do compacto de titânio poroso, obtida por MEV; (b) Superfície do compacto de titânio poroso em maior ampliação; (c) Detalhe da morfologia da superfície do compacto mostrando a estrutura tipo “degrau”.

A existência de planos com diferentes alturas é um aspecto também revelado à medida que se observa a superfície do titânio em maiores ampliações. A Figura 2b mostra a superfície do compacto sinterizado em uma maior ampliação. A região representada pelo número 1 nesta imagem é formada por um plano poligonal mais alto que se propaga concentricamente em planos de maiores dimensões radiais na direção

de um plano base indicado nesta imagem pelo número 2. Esta propagação dos planos dá origem a uma estrutura no formato de “degrau”, melhor visualizada na Figura 2c. Esta imagem foi obtida pela ampliação de regiões como a indicada na figura 2b por uma elipse. Nela é possível verificar que este tipo de estrutura apresenta, nestas regiões, dimensões que variam da escala micrométrica para a nanométrica. É evidente que o conjunto destes “degraus” confere à superfície do compacto de titânio pós-sinterizado uma rugosidade decorrente do processamento por metalurgia do pó. Isto porque tal estrutura pode ser atribuída ao escorregamento dos planos cristalográficos do titânio durante a contração de volume que normalmente ocorre em compactos durante o processo de sinterização no estado sólido.

Para a análise dos planos mais internos e avaliação do tipo de porosidade do compacto, algumas amostras foram quebradas com o auxílio de uma ferramenta adequada e as suas seções transversais foram analisadas. Neste caso, não houve necessidade de corte ou polimento, uma vez que o objetivo era simplesmente avaliar a porosidade interna do material.

Pela análise de imagens obtidas por MEV de regiões mais internas ou regiões de poros no compacto de titânio sinterizado, é possível observar-se também, que o mesmo apresenta a formação de estruturas do tipo hastes entre as partículas do pó (Figura 3a), as quais advêm do processo de densificação devido aos mecanismos de transferência de massa no estado sólido. O desenho circular apresentado na Figura 3a evidencia a região onde estas hastes se ligaram por transferência de massa. Uma vez que a temperatura de sinterização afeta muito pouco a densificação de compactos porosos neste processo [22], o tamanho médio inicial das partículas do pó e o formato foram os fatores dominantes que governaram as porosidades obtidas para estes materiais.

Os poros formados em um dado material podem ser classificados de acordo com seu tamanho e forma. A faixa de tamanhos de poros estende-se desde dimensões moleculares até alguns centímetros, em alguns materiais. Uma classificação baseada no tamanho de poro foi proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada – “*International Union of Pure Applied Chemistry*” (IUPAC) para aplicação na área de catálise [23]. Segundo esta classificação, microporos possuem dimensões menores que 2 nm, mesoporos são aqueles entre 2 e 50 nm e macroporos são os maiores que 50 nm. Esta classificação é arbitrária e é baseada nas características de adsorção de gases pelos sólidos. Ela tem sido utilizada para classificar os poros de um determinado material quanto ao seu tamanho. Wen *et al.* [24,25] classificaram os poros obtidos pela sinterização de titânio na faixa de 200 a 500 μm como macroporos, mesmo apesar destes terem dimensões que vão muito além da escala de classificação da IUPAC.

As considerações feitas até aqui, revelam que o titânio poroso obtido neste trabalho é formado por dois tipos de porosidade. A primeira é formada por macroporos introduzidos no volume do material como resultado dos parâmetros de processamento utilizados durante a obtenção deste material (tamanho médio inicial de partícula, pressão e temperatura de sinterização). Um segundo tipo de porosidade localizada nas paredes do material é característica de sua superfície e é

formada por nanoporos e microporos, que surgem provavelmente devido ao deslizamento dos planos cristalográficos do titânio durante a compactação e devido à contração de volume que ocorre durante o processo de sinterização.

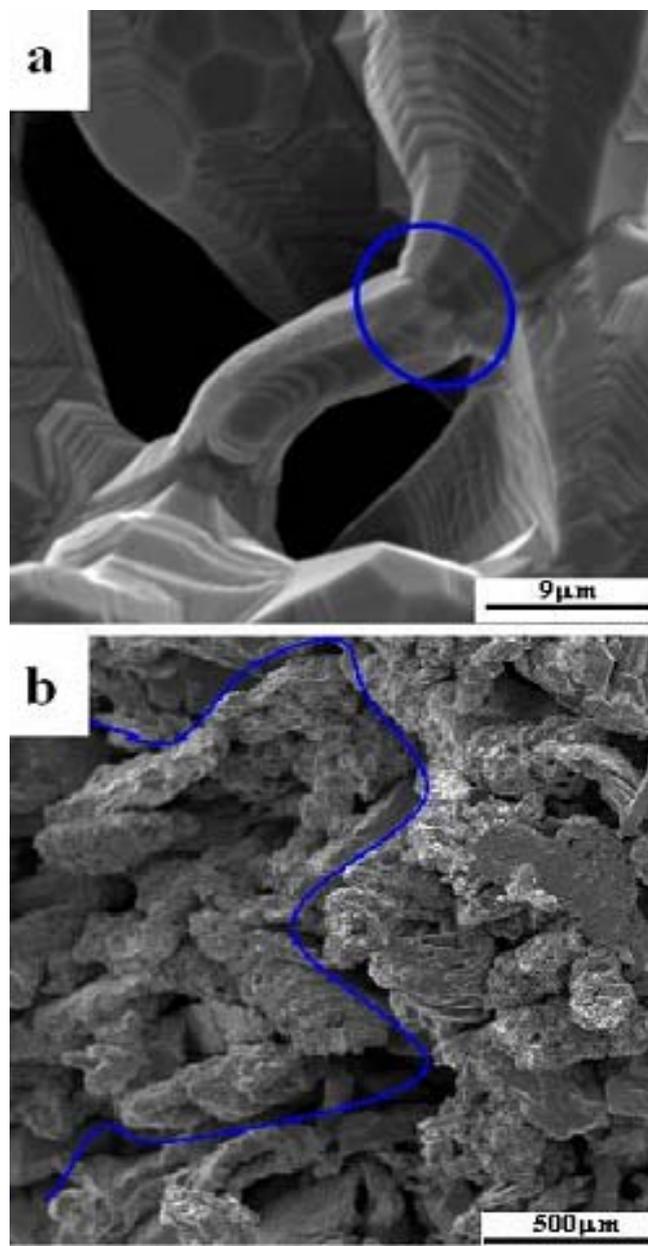


Figura 3 – (a) Imagem obtida por MEV de uma região de poro do compacto de titânio poroso evidenciando a microestrutura interna e a formação de “hastens”; (b) Seção de corte do compacto de titânio poroso evidenciando a interconectividade dos poros.

De forma geral, a forma dos poros varia desde poros alongados até bolhas esféricas. As trincas podem seguir caminhos tortuosos e conectarem-se com outros poros para formarem uma rede extensa e irregular dando origem aos poros chamados poros de transporte, evidenciados na Figura 3b pela linha. Nesta figura é também possível visualizar: os poros abertos, que se comunicam com a superfície do material;

os poros cegos, dispostos no interior do material e que se comunicam com os poros de transporte e os poros fechados, os quais são não comunicantes. A forma e o tamanho dos poros podem ter um importante efeito sobre algumas propriedades, como a resistência à flexão e a expansão térmica, mas a classificação mais utilizada é com relação ao tamanho de poros, uma vez que estes apresentam uma maior influência em tais propriedades.

Os poros apresentados na seção de corte apresentada na Figura 3b mostram que a porosidade do compacto sinterizado de titânio não se concentrou unicamente na superfície do compacto, mas propagou-se para o seu interior formando uma rede tridimensional interconectada. A propagação da porosidade para o interior do compacto pode ser confirmada por esta imagem, a qual também evidencia a presença dos poros de transporte (indicado pela linha), o que confirma que a porosidade deste material é interconectada, tendo sido, portanto, obtido um material tridimensionalmente poroso.

Ainda com o intuito de caracterizar morfológica e estruturalmente o compacto de titânio poroso, foram feitas análises de difração de raios X e densidade real. O difratograma mostrado na Figura 4 revela o titânio, com seus principais picos 35°, 40,1°, 52,8°, 62,9°, 70,6°, 76,2° e 77,3° correspondendo aos planos de difração do titânio (100), (101), (102), (110), (103), (112), (201), respectivamente (JCPDS 89-5009) [26]. Estes resultados evidenciam que o processo de obtenção dos compactos de titânio pela metalurgia do pó deu origem a um material sem contaminação confirmando a eficiência do processo pela pureza química do titânio obtido. Este é um aspecto importante, uma vez que desde o processamento do pó até a obtenção do compacto sinterizado, podem ter sido geradas contaminações químicas incorporadas pela estearina utilizada durante a compactação ou ainda proveniente das partes do moinho ou do ambiente do forno de sinterização. Além disto, fica claro que a sinterização ocorreu de forma a eliminar o cloro residual utilizado na produção do pó através do processo Kroll.

Após o estudo e a variação dos parâmetros de processamento durante a obtenção dos compactos porosos de titânio, obteve-se um tipo de material formado predominantemente por macroporos e isento de impurezas, dentro dos limites de detecção das caracterizações utilizadas. A análise em picnômetro a hélio revelou uma massa específica de $4,6 \text{ g cm}^{-3}$, bem próxima à massa específica teórica de $4,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Os materiais porosos produzidos como apresentado acima, apresentam uma combinação de propriedades que os tornam atrativos para uma série de aplicações como materiais de engenharia. Estes materiais combinam as excelentes propriedades dos metais como dureza, tenacidade, deformabilidade e condutividades térmica e elétrica com as vantagens estruturais como leveza e alta área superficial dos materiais porosos [27]. Assim, em painéis estruturais tipo sanduíche, eles apresentam menor peso em relação aos convencionais painéis com porosidade tipo favo de mel (“honeycomb”). A capacidade dos materiais porosos metálicos em suportar até cerca de 60 a 70 % de tensão, permite que estes materiais absorvam significativa quantidade de energia o que faz deles excelentes para dispositivos de absorção de energia. Uma outra aplicação é como dispositivos de dissipadores de ca-

lor, devido a sua boa condutividade térmica, alta área superficial interna e à conectividade com os poros internos, a qual permite a passagem de um gás refrigerante [28]. Devido às propriedades já citadas, o titânio é utilizado na produção de estruturas que sejam ultraleves, que possam ser utilizadas a altas temperaturas e que resistam a vibrações e a meios corrosivos [29, 30]. É também utilizado em meios de estocagem de hidrogênio, supercondutores utilizados em condições de alta corrente e campo e turbinas para geração de energia a partir de combustíveis fósseis ou nucleares.

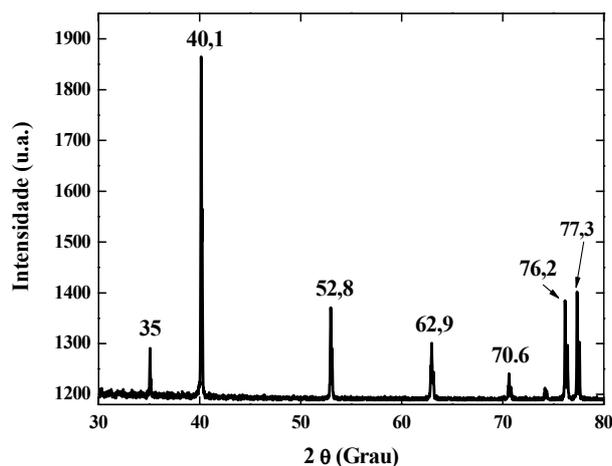


Figura 4 – Difratograma de raios X do compacto de titânio pós-sinterizado.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos e caracterizados compactos sinterizados de titânio puro contendo porosidade interna ou tridimensional. A metalurgia do pó demonstrou ser uma técnica eficiente na obtenção de compactos de titânio com porosidade controlada, uma vez que além de permitir o processamento deste metal ainda na fase sólida, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do mesmo, ainda permite o domínio do grau de consolidação do pó, através do controle dos parâmetros de processamento. Assim, o ajuste dos parâmetros de processamento permitiu a obtenção de compactos sinterizados de titânio com poros abertos e interconectados, capazes de permitir a infiltração de gases e/ou líquidos. Compactos de titânio, obtidos por esta técnica, encontram vasta aplicação como materiais estruturais na indústria por apresentarem excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas.

REFERÊNCIAS

- LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- EYLON, D.; FIELD, M.; FROES, F.H.; EICHELMAN, G.E., *Society for the Advancement of Materials and Process Equipment Quart 12* (1981) 19.

3. FROES, F.H.; EYLON, D.; FRIEDMAN, G. *Titanium P/M Technology*. In: *ASM Handbook*, ASM International, USA, 2000.
4. WEIS, R.S.; BANIA, P.J.; EYLON, D.; SEMIATIN, S.L. *Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing*, TMS: Minerals, Metals, Materials & Society, Warrendale, 1996.
5. BARKSDALE, J. *Titanium Its Occurrence, Chemistry and Technology*, The Ronald Press Company, New York, 1966.
6. BRADBURY, S. *Source Book on Powder Metallurgy*, American Society for Metals. Metals Park, Ohio, 1979.
7. KLAR, E. *Powder Metallurgy: Applications, Advantages and Limitations*, American Society for Metals. Metals Park, Ohio, 1983.
8. FROES, F.H.; EYLON, D. *Production of Titanium Powder*. In: *ASM Handbook*, ASM International, USA, 2000.
9. KRONE, L.; SCHULLER, E.; BRAM, M.; HAMED, O.; BUCHKREMER, H.P.; STOVER, D., *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 185.
10. BEWLAY, B.P.; GIGLIOTTI, M.F.X.; HARDWICKE, C.U.; et al., *Journal of Materials Processing Technology* 35 (2003) 324.
11. HU, Z.M.; DEAN, T.A., *Journal of Materials Processing Technology* 111 (2000) 10.
12. ELOFF, P. C. *Sintering of Titanium*. In: *ASM Handbook*, ASM International, USA, 2000.
13. MURRAY, N.G.D.; DUNAND, D.C., *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2311.
14. LI, S.; XIANG, W.; BEI, G.; ZHAI, H.; ZHOU, Y. *Atmospheric synthetic method for high purity titanium aluminum carbide ceramic powder*, USA Patent Number: CN1944337-A.
15. KROLL, W.J., *Journal of the Electrochemical Society* 78 (1940) 35.
16. SHAN, D.B.; ZONG, Y.Y.; LU, T.F.; LV, Y., *Journal of Alloys and Compounds* 427 (2007) 229.
17. LI, M.; LIN, Y., *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 626.
18. ELIEZER, D.; TAL-GUTELMACHER, E.; CROSS, C.E.; BOELLINGHAUS, TH, *Materials Science and Engineering A* 433 (2006) 298.
19. LUO, L.; SU, Y.; GUO, J.; FU, H., *Journal of Alloys and Compounds* 425 (2006) 140.
20. LUPPO, M.I.; POLITI, A.; VIGNA, G., *Acta Materialia* 53 (2005) 4987.
21. CAIRO, C. A. A.; OLIVEIRA, M.V.; PEREIRA, L.C., *Materials Science Forum* 530 (2006) 22.
22. OH, I. H.; SEGAWA, H.; NOMURA, N.; HANADA, S., *Materials Transactions*, 44 (2003) 657.
23. IUPAC. Gold Book. Desenvolvido por IUPAC, USA. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/M03906.html>>. Acesso em 13 fev. 2008.
24. WEN, C.E.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T.; MABUCHI, M., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002) 397.
25. WEN, C.E.; MABUCHI, M.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T., *Scripta Materialia* 45 (2001) 1147.
26. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). *Base de dados do comitê internacional para padrões de difração do pó*. [S.l.]: JCPDS, 2002. 1 CD-ROM.
27. RATS, D.; VANDENBULCKE L.; HERBIN, R.; BENOIT, R.; ERRE, R.; SERIN, V.; SEVELY, J., *Thin Solid Films* 270 (1995) 177.
28. TRANTERPHE. *Trocadores de calor*. Desenvolvido por Tranterphe. USA, 2002. Disponível em: <<http://us.tranter.com/phe/PDFs/MX-3A%20Portuguese.pdf>>. Acesso em 3 jan. 2008.
29. BHOWMIK, S.; BONIN, H.W.; BUI, V.T.; WEIR, R.D., *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26 (2006) 400.
30. BACHE, M. R., *International Journal of Fatigue* 25 (2003) 1079.