

# INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO E DESCARGA NO COMPORTAMENTO DA CAMADA ENRIQUECIDA COM CROMO DURANTE A SINTERIZAÇÃO DE FERRO PURO POR PLASMA <sup>1</sup>

Henrique Cezar Pavanati<sup>2</sup>

Ana Maria Maliska<sup>2</sup>

Aloísio Nelmo Klein<sup>2</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos parâmetros de processamento e da descarga elétrica no comportamento da camada enriquecida com cromo durante a sinterização por plasma. Deseja-se obter um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o processamento de sinterização de ferro puro por plasma com enriquecimento superficial simultâneo de cromo. Com este intuito, amostras de ferro puro foram sinterizadas em descarga elétrica em regime anormal usando a configuração ânodo-cátodo confinado com cátodo de aço inoxidável ABNT 430. Nestas condições é possível sinterizar as amostras e simultaneamente enriquecê-las com cromo. Foram variados a temperatura (1050-1200°C) e o tempo no patamar de sinterização (0 a 120 min). Foi realizada também a variação da energia de bombardeamento, variando a tensão aplicada ao cátodo e a pressão dos gases na câmara (parâmetros da descarga). A microestrutura da camada enriquecida foi caracterizada por microscopia ótica e os perfis de concentração de Cr foram obtidos utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio de microsonda EDX. Com a variação dos parâmetros da descarga é possível modificar a quantidade de cromo em fase gasosa, alterando conseqüentemente a taxa de deposição destes na superfície da amostra. Já a variação dos parâmetros de processamento é responsável por controlar a difusão de cromo e auto-difusão do ferro modificando o perfil de cromo da região enriquecida durante a sinterização. Dependendo da taxa de deposição, as amostras sinterizadas com enriquecimento superficial simultâneo apresentaram estabilização da fase alfa do cromo na temperatura de patamar, ativando a sinterização na camada enriquecida.

**Palavras-chave:** Metalurgia do pó; Sinterização por plasma; Enriquecimento com Cr.

## INFLUENCE OF DISCHARGE AND PROCESSING PARAMETERS ON THE BEHAVIOR OF CHROMIUM ENRICHED LAYER DURING PLASMA SINTERING OF UNALLOYED IRON

### Abstract

The aim of this work is evaluate the influence of processing and discharge parameters on the behavior of chromium enriched layer during plasma sintering. A better understanding of the phenomena which occurs during the sintering of unalloyed iron by plasma with simultaneous chromium enrichment is required. Unalloyed iron samples were sintered in abnormal glow discharge using the confined anode-cathode configuration constructed with AISI 430 stainless steel. In these conditions it is possible sintering the samples as well as to enrich them with chromium, simultaneously. It was varied the applied tension on the cathode (400-700 V), the sintering temperature (1050-1200°C) and the holding temperature time (0-120 min). The enriched layer was characterized by optical microscopy. Chromium concentration profile was constructed using SEM and EDX. Changing the discharge parameters (voltage and pressure) it was possible modify the chromium content in gas phase, increasing, as consequence, the deposition rate on the sample surface. The processing parameters (holding time and temperature) variation is responsible for controlling the chromium diffusion and iron self-diffusion, changing the chromium profile in the enriched region. Depending on the deposition rate, the samples presented different characteristic of the enriched layer.

**Key words:** Powder metallurgy; Plasma sintering; Chromium enrichment.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Depto. de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina – Titulação: Doutor

## 1 INTRODUÇÃO

Componentes sinterizados são normalmente mais susceptíveis ao desgaste, corrosão e fadiga do que os materiais fabricados por fundição, conformação ou usinagem.<sup>(1,2)</sup> Geralmente os componentes sinterizados são usados em situações de deslizamento relativo onde a presença de porosidade provoca a redução intrínseca da resistência e, em conseqüência, da capacidade de carga. Além disso, esta porosidade pode ainda afetar os mecanismos de desgaste atuantes na superfície das peças sinterizadas. Somente em alguns casos certa quantidade de poros no material pode ser benéfica ou ainda requerida, dependendo do tipo de aplicação do componente.

Devido a estes problemas, técnicas alternativas de sinterização vêm sendo estudadas visando obter componentes com melhores propriedades. A adição controlada de elementos de liga ao componente principal da mistura é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade estrutural desejada. No caso dos aços os elementos químicos de adição mais importantes são: C, Cu, Ni, P, Al, Cr, W, Co, Mo, entre outros. O cromo é um elemento de liga largamente usado na metalurgia, pois este, quando presente em solução sólida, melhora a resistência à corrosão e oxidação do aço.

Na metalurgia do pó, o cromo é adicionado ao compactado através da utilização de pós portadores de liga, onde, neste caso, o cromo se apresenta em todo o volume do componente. Porém, devido às características intrínsecas ao método, o cromo se encontra em solução distribuído não homogeneamente, podendo interferir negativamente nas propriedades mecânicas, em especial, na resistência a corrosão.

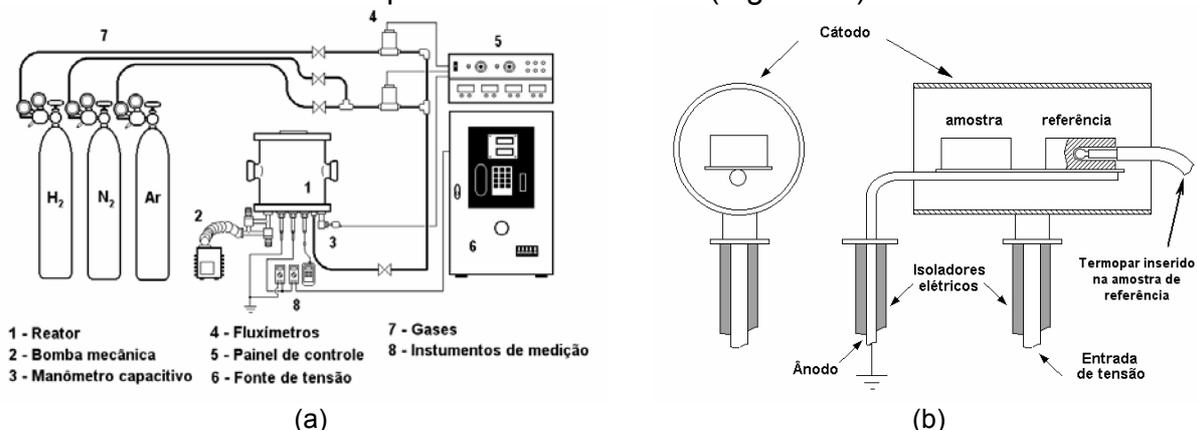
Um processo alternativo para a sinterização de componentes metálicos, desenvolvido recentemente no LabMat-UFSC, faz uso de descargas elétricas. Trabalhos já foram desenvolvidos e estão sendo realizados envolvendo a sinterização de ferro puro em diferentes configurações do plasma.<sup>(3,4)</sup> O processamento de materiais através destas descargas elétricas apresenta vantagens sobre o método tradicional em fornos de aquecimento resistivo, como: atmosferas mais puras, formação de radicais que auxiliam na redução de eventuais óxidos, quebra de moléculas orgânicas, economia de energia pelo aquecimento localizado, baixa emissão de poluentes na atmosfera, possibilidade da utilização da pulverização catódica para o enriquecimento superficial. Nesta pesquisa é estudado o efeito da variação de alguns parâmetros de controle da descarga elétrica (tensão e pressão), bem como de processamento (temperatura e tempo de sinterização), na evolução da camada enriquecida com cromo em amostras de ferro puro sinterizadas por plasma.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram produzidas a partir de pó de ferro atomizado DC177 da Höganäs Brasil Ltda., adicionadas a 0,6% em peso de estearato de zinco. A mistura foi efetuada num misturador “Y” com rotação de 20 rpm durante 1 hora. A compactação foi realizada a 600 MPa em matriz uniaxial de duplo efeito, obtendo-se amostras com 9,5 mm de diâmetro, 6 mm de altura e densidade à verde de, aproximadamente  $7,05 \times 10^{-6}$  g/m<sup>3</sup>.

A etapa de sinterização por plasma foi realizada num reator de plasma em escala de laboratório. O sistema é mostrado na Figura 1a, sendo o mesmo descrito

em detalhes em trabalho anterior.<sup>(5)</sup> Foi utilizada a configuração ânodo-cátodo confinado (Figura 1b), onde a amostra é colocada sobre o ânodo da descarga envolvida por um cátodo metálico. A medição da temperatura foi realizada com o auxílio de um termopar tipo K, inserido 5 mm dentro de uma amostra de referência colocada simetricamente àquela a ser sinterizada (Figura 1b).



**Figura 1.** Desenho esquemático do sistema de sinterização (a) e da geometria dos eletrodos na configuração ânodo-cátodo confinado (b).

A tensão aplicada ao cátodo é obtida através de uma fonte de tensão pulsada, (CEBRA – CA5001X) de 5 kW de potência, tensões negativas de saída de 400, 500, 600 e 700 V, corrente máxima de 5 A e período máximo de pulso igual a 250  $\mu$ s.

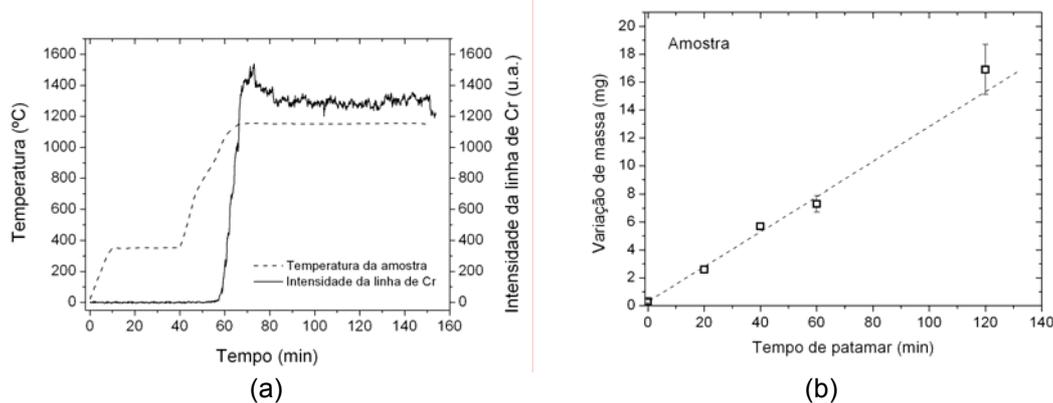
Foram estudadas a influência da variação da energia de bombardeamento iônico (variando-se tensão de pico e pressão dos gases na câmara) e a influência de alguns parâmetros de processamento, como, tempo de patamar (0, 20, 40, 60 e 120 min) e temperatura de sinterização (1050, 1100, 1150 e 1200 °C).

A análise topográfica da superfície enriquecida da amostra foi realizada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para se efetuar a caracterização microestrutural das amostras sinterizadas, evidenciando a região enriquecida durante a sinterização as mesmas foram seccionadas, preparadas metalograficamente e atacadas com Nital 2%. As análises da microestrutura das amostras foram realizadas por microscopia ótica (Leica DM 4000 M) e microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30), auxiliada por microsonda de raios X de comprimento de onda dispersivo (EDX). A espectroscopia ótica foi realizada utilizando equipamento com faixa de leitura de 200,0 a 850,0 nm e resolução de 0,1 nm (OceanOptics USB2000). A análise temporal da emissão do Cr foi obtida monitorando-se a linha 520,0 nm com tempo de integração de 7 ms.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito do Tempo de Patamar de Sinterização

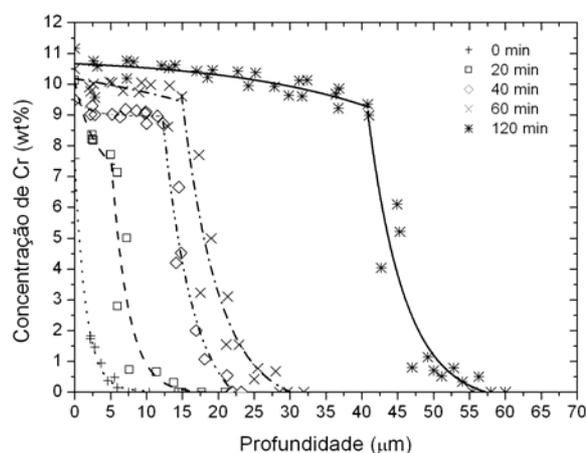
O estudo do tempo de patamar de sinterização no processo de tratamento com enriquecimento superficial de cromo é importante no que diz respeito à determinação do comportamento do crescimento da camada enriquecida com cromo. A Figura 2a mostra a evolução da temperatura da amostra e da linha de emissão do cromo (comprimento de onda 520,8 nm), medida por espectroscopia de emissão ótica, realizada durante a sinterização com cátodo de aço inoxidável ABNT 430. É evidenciada a presença de cromo na fase gasosa, sendo que a mesma não ocorre durante todo o processo.



**Figura 2.** Evolução temporal da linha do cromo durante a sinterização (a) e variação da massa das amostras submetidas à sinterização a 1150°C (b).

Analisando a Figura 2a, nota-se que acima de 900°C há um aumento significativo na linha de emissão do cromo, sendo este proporcional à quantidade de cromo presente na fase gasosa. A partir do momento em que a energia fornecida ao plasma é estabilizada (ou seja, a temperatura de 1150°C) a intensidade da linha de emissão correspondente ao átomo de cromo também se estabiliza. É observado um maior valor na emissão medida no início do patamar de sinterização, sendo este atribuído à inércia térmica do sistema.

A variação de massa das amostras com o aumento do tempo no patamar de sinterização é apresentada na Figura 2b. Estes valores apresentam um comportamento crescente, linear com o tempo no patamar. Isto ocorre porque a energia de bombardeamento não varia durante o processamento. Sendo assim, a taxa de pulverização catódica e de deposição de átomos sobre a amostra, concomitantemente com a difusão destes para o interior, podem ser consideradas constantes.



**Figura 3.** Perfil de concentração de cromo para as amostras sinterizadas.

A Figura 3 mostra os perfis de concentração de cromo correspondentes às amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar. Os perfis apresentam duas regiões distintas: um patamar de concentração quase constante até uma determinada profundidade e uma redução abrupta da concentração de cromo. Este efeito, já observado em trabalho anterior, é atribuído à estabilização da fase  $\alpha$  do ferro, com o aumento da difusividade do Fe e Cr em duas ordens de grandeza.<sup>(5)</sup>

Pode-se perceber que a evolução dos perfis de cromo com o tempo de sinterização ocorreu no sentido de, principalmente, aumentar a profundidade da camada enriquecida. O teor de cromo da região do patamar de concentração constante apresentou uma variação menor. Esta característica reforça a teoria de que esteja ocorrendo a transformação de fase  $\gamma$ - $\alpha$  durante a sinterização e de que a taxa de deposição de cromo na superfície é maior que a difusão em fase austenítica e menor que em fase ferrítica.<sup>(5)</sup> Além disso, a área sob os perfis, proporcional à quantidade de cromo depositada, cresce de forma aproximadamente linear, validando o resultado apresentado na Figura 2b.

### 3.2 Efeito da Energia dos Íons

Na sinterização por plasma realizada com aporte de energia total proveniente da descarga elétrica, a avaliação da variação da energia de bombardeamento dos íons não é uma tarefa trivial. Conforme discutido em trabalho anterior,<sup>(4)</sup> a energia de bombardeamento dos íons é diretamente proporcional à tensão e inversamente proporcional ao produto " $p.d$ " (pressão e espessura da bainha catódica). Com este método não é possível obter o valor absoluto de energia dos íons e neutros, mas somente o valor proporcional entre as várias condições utilizadas.

Uma curva da variação da tensão aplicada ao cátodo em função do produto " $p.d$ " e da pressão pode ser obtida para a mistura de 80%Ar e 20%H<sub>2</sub>, fazendo-se a média ponderada dos valores obtidos na literatura.<sup>(6)</sup> Ajustando-se os valores de tensão e pressão dos gases a esta curva é possível obter o produto " $p.d$ " para cada condição de sinterização utilizada. Tendo-se os valores de tensão de pico aplicada (V) e o produto " $p.d$ ", é possível obter a variação proporcional de energia dos íons que bombardeiam o cátodo, conforme mostrado na Tabela 1.

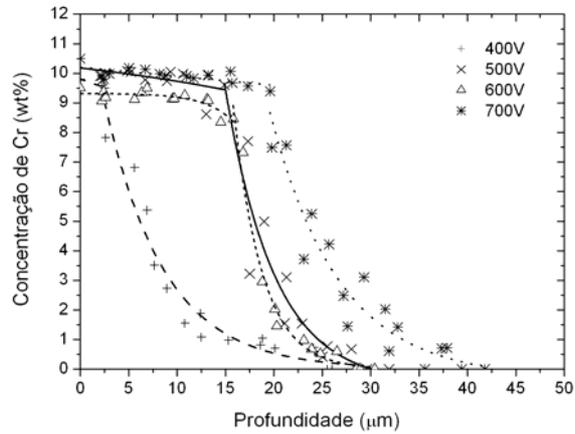
**Tabela 1.** Valor do produto " $p.d$ " e dos valores proporcionais à energia de bombardeamento correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo.

Tensão aplicada (V)	Pressão dos gases (Pa)	Produto $p.d$ (Pa.mm)	V ( $p.d$ )-1 (VPa1mm-1)
400	2800	296	1,35
500	1300	203	2,46
600	800	192	3,13
700	530	154	4,54

Nota-se que a energia dos íons bombardeando o cátodo aumenta em função da tensão aplicada ao mesmo. Portanto, a pulverização catódica é mais intensa devido ao aumento da tensão da descarga, fornecendo um maior potencial químico de cromo à atmosfera de sinterização, e conseqüentemente, maior taxa de deposição e penetração mais acentuada de cromo por difusão no material a ser enriquecido, de acordo com a primeira lei de Fick.

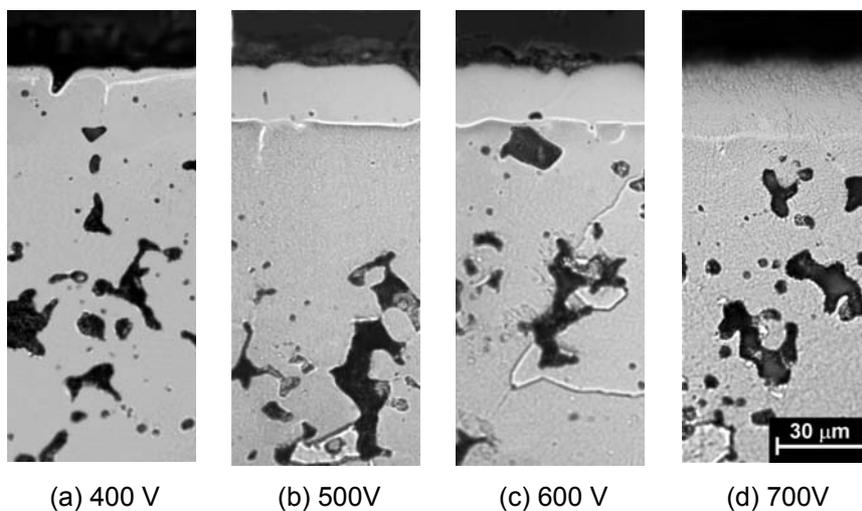
Conforme discutido por Cardoso,<sup>(7)</sup> a taxa de deposição depende somente da taxa de pulverização catódica e do livre caminho médio para que ocorra a termalização na fase gasosa destes átomos pulverizados. A densidade atômica e o coeficiente de difusão na fase gasosa são responsáveis somente pelos valores absolutos de fração molar e pelo tempo necessário para o processo entrar em regime permanente. A pressão dos gases na câmara possui então uma considerável influência na taxa de deposição de átomos sobre o ânodo, pois esta influencia na distância média em que um átomo pulverizado será termalizado.

Uma taxa de deposição mais intensa leva ao rápido crescimento do teor de cromo tendo-se então a transformação de fase  $\gamma$ - $\alpha$  do ferro, favorecendo a sinterização ativada. Na Figura 4 são mostrados os perfis de concentração de cromo da amostras sinterizadas nas condições citadas.



**Figura 4.** Perfil de concentração de cromo para as amostras sinterizadas.

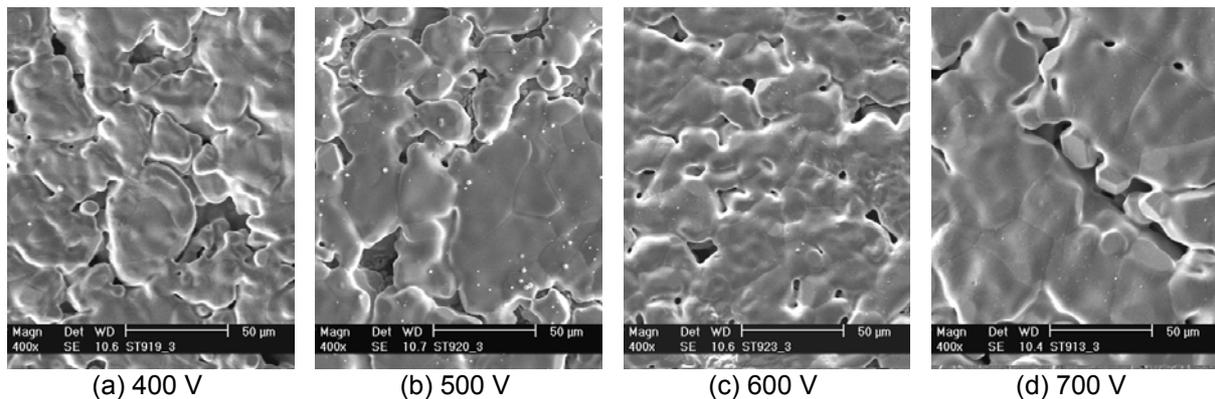
Pode-se notar que, para a amostra com energia de bombardeamento menor, (correspondente a 400V) o enriquecimento superficial ocorreu até uma profundidade menor que as demais. Além disso, o patamar de concentração constante de cromo para esta condição é muito estreito. As demais condições apresentam o patamar de concentração constante de cromo (em torno de 9 a 10% em peso). Os valores de profundidade do patamar constante de cromo para 500 e 600 V apresentam-se similares, enquanto que, para 700 V, este valor é sensivelmente superior. Admite-se que a taxa de deposição de cromo na superfície, para todos os casos, seja maior que a difusividade do mesmo em matriz austenítica e menor ou aproximadamente igual à difusividade em matriz ferrítica. Isto porque, os perfis apresentam um patamar de concentração de cromo aproximadamente constante, entre 9 e 10% em peso. Mesmo para a condição em que a taxa de deposição de cromo foi maior (700 V), o patamar de 9 a 10% de cromo permaneceu constante.



**Figura 5.** Micrografias das amostras sinterizadas com enriquecimento de Cr.

As micrografias da seção das amostras sinterizadas nas condições acima citadas, atacadas com reagente químico Nital 2%, evidenciando o patamar de concentração constante de Cr, são mostradas na Figura 5. As espessuras das camadas apresentadas correspondem ao perfil de cromo mostrado na Figura 4. No caso da amostra sinterizada a 400 V, onde foi observado um patamar de concentração constante de Cr alcançando profundidade relativamente pequena é observada somente uma camada com espessa reduzida.

Neste caso seria razoável esperar que a sinterização ativada na superfície fosse pouco efetiva, pois provavelmente, durante a sinterização, a transformação de fase  $\gamma$ - $\alpha$  tenha ocorrido no final do processo, tendo-se assim menor tempo para a evolução da morfologia superficial. Esta característica é melhor evidenciada nas micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras, mostradas na Figura 6.



**Figura 6.** Micrografias da superfície das amostras sinterizadas com enriquecimento de Cr. (a) 400 V (b), 500 V (c), 600 V e (d) 700 V.

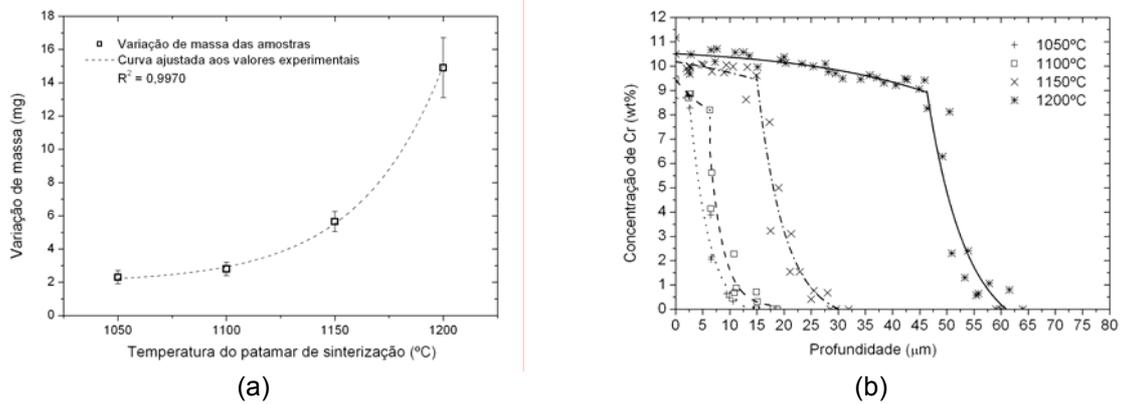
Qualitativamente pode-se observar que a evolução da microestrutura superficial, ou seja, contatos entre as partículas, poros fechados ou arredondados, para a amostra sinterizada a 400 V (Figura 6a) é menor que a amostra sinterizada a 700 V (Figura 6d) onde, provavelmente, a sinterização em fase  $\alpha$  na superfície tenha ocorrido desde o início do processo de sinterização.

### 3.3 Efeito da Temperatura de Sinterização

A temperatura de patamar é um parâmetro de grande importância na sinterização, pois seu efeito possui um peso muito maior que o tempo de patamar. Isto ocorre porque o coeficiente de difusão dos átomos, em geral, aumenta exponencialmente com a temperatura, dentro de uma mesma fase. Com maior difusividade, a velocidade de transporte individual de átomos é maior, assim como a velocidade com que ocorre a evolução dos contatos entre as partículas e arredondamento dos poros.

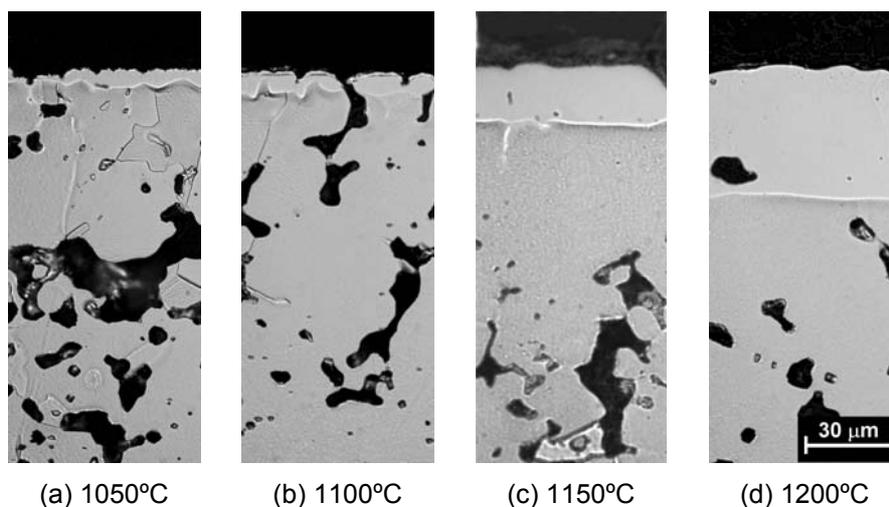
Admite-se que variação da pressão faz com que haja somente a variação na quantidade de íons bombardeando o cátodo, refletindo na variação da densidade de corrente aplicada ao mesmo e, conseqüentemente, na variação da temperatura.

Com o aumento na taxa de pulverização dos átomos do cátodo é razoável supor que ocorra um aumento, na mesma proporção, da taxa de deposição destes átomos sobre a superfície da amostra. O ganho de massa das amostras após a sinterização e o perfil de concentração de cromo é mostrado na Figura 7a.



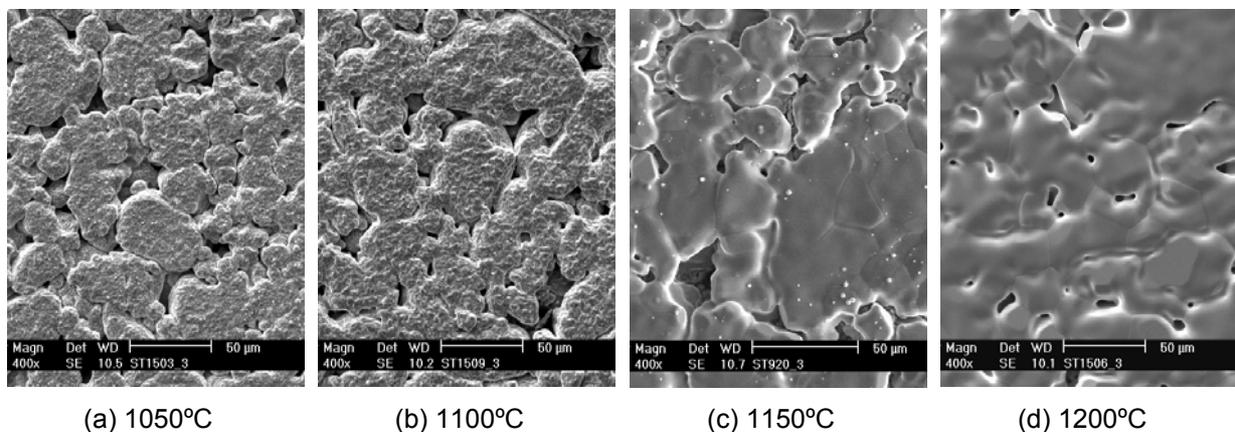
**Figura 7.** Variação de massa das amostras sinterizadas com a temperatura de patamar de sinterização (a) e perfil de concentração de cromo (b).

No entanto, o aumento na taxa de deposição não modificou as características mostradas até então do perfil de cromo. Seria possível supor que a taxa com que o cromo que é depositado na superfície fosse maior que a sua difusividade na fase  $\alpha$  do ferro e assim o patamar de concentração constante de cromo poderia apresentar valores superiores a 10% em peso, conforme apresentado anteriormente (Figura 4). Entretanto, a Figura 7b mostra que o platô de concentração constante de cromo apresenta, ainda, valores próximos a 10% em peso, ou seja, limite mínimo para a estabilização da fase  $\alpha$ . Isto ocorre porque a difusividade na fase  $\alpha$  e na fase  $\gamma$  também aumenta exponencialmente com a temperatura. Assim, apesar de se ter maior quantidade de átomos pulverizados chegando à superfície tem-se da mesma forma maior difusividade dos mesmos na matriz, fazendo com que um efeito seja compensado pelo outro. Logo, o perfil de concentração de cromo tende a evoluir no sentido de aumentar a profundidade atingida pelos átomos depositados na superfície. No caso da sinterização a 1200°C, pode-se notar que a camada enriquecida com cromo atingiu profundidade da ordem de 60  $\mu\text{m}$ , valor duas vezes maior que no caso da sinterização a 1150°C. A Figura 8 mostra micrografias da camada enriquecida com cromo para os ciclos de sinterização com diferentes temperaturas de patamar.



**Figura 8.** Micrografias das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas.

As espessuras das camadas apresentadas estão de acordo com os valores mostrados no perfil de concentração de cromo (Figura 7b). A amostra sinterizada a 1200°C apresenta uma camada razoavelmente bem densificada, sendo que os poros que persistem apresentam forma aproximadamente esférica. Já no caso da amostra sinterizada a 1050°C, a camada onde supostamente tenha ocorrido transformação de fase  $\gamma$  para  $\alpha$  se faz presente numa espessura com pequena dimensão em relação aos poros, sendo menos eficiente em ativar a sinterização localizada. Além disso, devido a menor temperatura (1050 °C) o coeficiente de autodifusão do ferro na camada enriquecida é menor, ( $4,32 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s) quando comparado o valor para a temperatura de 1200°C (igual a  $4,71 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s), conforme Brandes e Brook.<sup>(8)</sup> Neste caso, a difusividade do Fe durante a sinterização em fase  $\alpha$  é uma ordem de grandeza menor a 1050°C que a 1200°C. Esta característica pode ser ainda melhor visualizada observando as imagens da superfície das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas na Figura 9.



**Figura 9.** Imagens da superfície das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C e (d) 1200°C.

Nota-se claramente que na sinterização realizada a 1200°C a morfologia dos poros e dos contatos entre as partículas apresenta-se num estágio bem mais evoluído quando comparado com as sinterizações realizadas a 1050 e 1100°C. Estes resultados também reforçam a teoria de que ocorra a transformação de fase  $\gamma$ - $\alpha$  durante a sinterização levando, conseqüentemente, à sinterização ativada.

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a sinterização de ferro puro utilizando descarga luminescente anormal e configuração ânodo-cátodo confinado com enriquecimento superficial de cromo, com variação nos parâmetros da descarga e de processamento mostraram modificações na quantidade total de cromo depositada. Devido à estabilização da fase  $\alpha$  do ferro na camada enriquecida com cromo, o aumento do tempo no patamar de sinterização não causou variação no teor de cromo na camada, mas sim um aumento na profundidade da mesma, sendo que esta segue um comportamento linear. Variando-se a energia de bombardeamento dos íons, pode-se verificar um aumento na taxa de deposição de cromo. Nas condições utilizadas a energia dos íons bombardeando o cátodo foi aproximadamente 3,5 vezes maior a 700 V que a 400 V, resultando numa quantidade superior de cromo depositada na superfície da amostra. A quantidade de

chromo presente na fase gasosa variou de modo exponencial com a temperatura, enquanto que a quantidade de íons bombardeando o cátodo variou linearmente, logo a temperatura de patamar de sinterização potencializou a eficiência da pulverização catódica nas condições estudadas.

## REFERÊNCIAS

- 1 GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.
- 2 TOSIC M. M.; TERZIC, I.; GLIGORIJEVIC R. Plasma Nitriding of Powder Metal Steel, **Vaccum**, v. 40, n. 1, p. 131-134, 1990.
- 3 BATISTA, V.J.; BINDER, R.B.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Sintering Using an Abnormal Glow Discharge, **The international Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v.34, n.8, p.55-62, 1998.
- 4 MALISKA, A.M.; PAVANATI, H.C.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R., The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron, **Materials Science and Engineering A**, v.352, p.273-278, 2003.
- 5 PAVANATI, H.C.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R., Sintering unalloyed iron in abnormal glow discharge with superficial chromium enrichment, **Materials Science and Engineering A**, v.392, p.313-319, 2005.
- 6 VON ENGEL, A. Ionized Gases: AIP Press, Woodbury, NY, 1994, 228 p.
- 7 CARDOSO, R. P. **Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado**. Florianópolis, 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 8 BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. **Smithells metals reference book**. 7th ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992, 1v. (várias paginações).