



TRATAMENTO COMBINADO DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA E REVESTIMENTO PVD EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L¹

> Gabriela Tieppo Bruno² Mario Boccalini Junior³ Carlos Eduardo Pinedo⁴

Resumo

Acos inoxidáveis austeníticos são amplamente aplicados em setores industriais que demandam produtos metálicos com elevada resistência á corrosão. Recentemente, tem se buscado uma maior resistência mecânica deste aço principalmente para suportar condições tribológicas mais severas. Este trabalho apresenta um tratamento combinado para elevar as propriedades tribológicas do aço inoxidável AISI 316L com a utilização dos tratamentos superficiais de nitretação sob plasma seguido de revestimento PVD - TiN. As nitretações foram realizadas em um reator de fonte pulsada com parede quente em temperaturas diferentes para variar o tipo e a espessura da camada nitretada. O revestimento TiN foi realizado pelo processo PVD. A caracterização foi realizada por microscopia óptica, difração de raios X, microdureza Vickers, nanoindentação e indentação Rockwell C. A nitretação elevou a dureza para valores superiores a 1.000 HV. O aumento da profundidade da camada nitretada melhora o efeito de suporte de carga para o revestimento duro de TiN e a sua adesão. Este benefício é decorrente de uma aproximação das propriedades mecânicas da superfície nitretada e do revestimento, avaliadas pela relação H/E.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; PVD; Austenita expandida; TiN.

DUPLEX SURFACE TREATMENT BY PLASMA NITRIDING AND PVD-TIN ON AUSTENITIC STAINLESS STEEL AISI 316L

Abstract

Austenitic stainless steels are widely applied in industries demanding high corrosion resistance parts. Recently, higher mechanical strength for 316L steel has been required mainly to withstand severe tribological conditions. This paper presents a combined surface treatments to enhance the tribological properties of AISI 316L stainless steel with the use plasma nitriding followed by PVD coating - TiN. Nitriding was carried out on a hot wall DC-pulsed reactor at different temperatures to vary the type and thickness of the nitrided layer. The TiN coating was obtained by PVD process. Surfaces were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, Vickers micro, nanoindentation and Rockwell C indentation. Nitriding was effective for increasing the hardness to values greater than 1,000 HV. The increased depth of the nitride layer improves the effect of load support for the hard coating of TiN, improved coating adhesion on the substrate. This benefit is due to an approximation of the mechanical properties of nitrided surface and the coating, evaluated by the ratio H/E.

Key words: Plasma nitriding; PVD coating; Expanded austenite; TiN.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheira de Materiais, Depto. de Eng. de Materiais, Centro Universitário da FEI, SP, Brasil.

Doutor em Engenharia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Brasil.
Doutor em Ciências, Diretor Técnico, Heat Tech Tecnologia em Tratamento Térmico e Eng. de Superfície Ltda.





1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos, em particular o aço AISI 316L, tem atraído muita atenção nos últimos anos devido a sua excelente resistência a corrosão em diferentes ambientes. Esses aços são amplamente utilizados nas indústrias; química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica e em aplicações como biomaterial. Entretanto, sua baixa dureza e resistência ao desgaste impõem limites em suas aplicações quando boas propriedades tribológicas são necessárias. Para reverter esta situação uma variedade de tratamentos superficiais e revestimentos têm sido aplicados para melhorar sua resistência ao desgaste sem deteriorar sua principal propriedade, a resistência à corrosão.

Entre os tratamentos superficiais de maior potencial encontram-se os tratamentos de difusão intersticial de nitrogênio e/ou carbono sob plasma, pois permite o trabalho a baixas temperaturas com bom controle dos parâmetros de processo. Quando aplicado no aço inoxidável austenítico, em tratamentos a baixa temperatura, produz uma camada modificada com alta concentração de nitrogênio, supersaturada, conhecida como Fase–S ou austenita expandida, que apresenta alta dureza e boa resistência à corrosão. (2-6) Além dos tratamentos de difusão o uso de revestimentos tribológicos obtidos por PVD (deposição física de vapor) ou CVD (deposição química de vapor) também demonstram potencial.

No entanto, a aplicação de revestimentos duros é limitada pela baixa capacidade de suporte de carga existente no sistema revestimento-superfície. Devido ao caráter dos revestimentos de possuírem espessuras muito finas, a carga aplicada é principalmente suportada pelo substrato. Se o substrato não apresentar resistência suficiente, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, ocorre uma falha prematura devido à deformação plástica excessiva do substrato que gera trincamento e desplacamento do revestimento. Para superar essa limitação, pesquisas têm sido conduzidas sobre a possibilidade de aplicação de um tratamento termoquímico anterior à deposição do revestimento. Esta nova metodologia consiste da combinação de duas tecnologias da engenharia de superfície, a nitretação sob plasma e revestimentos PVD, gerando uma superfície funcional denominada de superfície dúplex. Esta técnica tem atraído muita atenção nos últimos anos em diversos segmentos industriais, principalmente em ferramentaria, porém seu estudo para aços inoxidáveis ainda é recente. (8)

Este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação do tratamento superficial Dúplex combinando a nitretação sob plasma com a deposição física a vapor (PVD) utilizando como revestimento de TiN, com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas superficiais e por consequência a adesão do revestimento sobre um substrato de aço inoxidável austenítico AISI 316L.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi o aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L, recebido na forma de barra solubilizada com diâmetro de 28,6 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química do material utilizado. O segmento de barra foi torneada para 25 mm de diâmetro, da qual foram cortadas amostras com 5 mm de espessura. As amostras foram individualmente retificadas em ambas as faces, para garantir paralelismo, até a espessura de 3 mm. Para os tratamentos superficiais, uma das faces das amostras, foi lixada com lixa até grana 600 e adicionalmente polida até pasta de





diamante de 1 µm. A limpeza das amostras foi efetuada com utilização de álcool etílico seguido de secagem em ar quente.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável austenítico Tipo AISI 316L (% em massa)

С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо
0,011	1,81	0,31	18,80	14,70	2,45

A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de parede quente com fonte DC-pulsada. A remoção do filme passivo de Cr₂O₃ foi realizada durante o tratamento por um bombardeamento sob plasma de hidrogênio antes da nitretação. Foram realizados dois diferentes processos de nitretação. O primeiro processo foi efetuado a temperatura de 550°C por 12 horas (HTPN) com uma mistura gasosa compostas por 75% de N₂ e 25% de H₂. O segundo processo de nitretação sob plasma foi efetuado a temperatura de 380°C por 20 horas (LTPN) com a mesma atmosfera do processo anterior, composta por 75% de N₂ e 25% de H₂. A temperatura foi controlada por dois termopares embutidos nas amostras. O resfriamento após nitretação foi efetuado com as amostras no interior da câmara sob vácuo até temperatura ambiente. Corpos de prova sem nitretação e após a nitretação sob plasma foram revestidos pelo processo de Deposição Física a Vapor (PVD) com Nitreto de Titânio (TiN) em reator industrial *lon Plating Reativo* Balzers, pertencente à Empresa Bodycote Brasimet Processamento Térmico S.A..

Para a análise microestrutural por Microscopia Óptica (MO), as amostras sofreram preparação metalográfica convencional até acabamento de diamante de 1 m e então atacadas com Reagente de Marble e Villela. As amostras foram imersas no reagente químico por aproximadamente 15 segundos. A técnica de Difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases presentes no aço 316L sem tratamento, nas superfícies nitretadas e revestidas. O DRX foi realizado em um Shimadzu XRD-7000, em simetria de Bragg-Brentano, operando com radiação Cu-K α , α = 1,5406 Å. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,02°/minuto e ângulo de varredura (2 θ) de 20° a 120°. A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados do *The International Centre for Diffraction Data*® (*ICDD*®).

Os ensaios de microdureza Vickers foram efetuados em um Microdurômetro Vickers Shimadzu modelo HMV2. Para a amostra do material de base foram efetuadas quinze medições de dureza Vickers com carga de 1 N e 5 N. Para as amostras nitretadas a 550°C e 380°C foram realizadas medidas com cargas de 250 mN a 500 mN. Ensaios de dureza instrumentada para a determinação da dureza HV e do Módulo de Elasticidade, foram efetuados um equipamento Fischerscope H100, com indentador Vickers, com carga de 200 mN para o substrato e de 20 mN para as superfícies nitretadas. Os dados foram analisados pelo Método de Oliver-Pharr. (9,10)

O efeito de suporte de camada em superfícies revestidas de TiN de amostras antes e após a nitretação, foi avaliado através do ensaio de microdureza Vickers com carga crescente. Os ensaios foram efetuados em um Microdurômetro Vickers, com um penetrador de diamante de geometria piramidal de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, utilizando cargas de 250 mN, 500 mN, 1 N, 2 N, 3 N, 5 N e 10 N. Para avaliar a aderência e o modo de falha dos revestimentos, foi realizado o ensaio de indentação estática Rockwell. Os ensaios foram efetuados em um durômetro Rockwell-C, marca Mitutoyo, cônico com ponta de diamante Rockwell com 0,2 mm de raio utilizando cargas de 100 N a 1.500 N. A adesão foi avaliada por MO, pelas características do filme de PVD da região indentada.





3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o espectro de difração de raios X do substrato, aço AISI 316L sem nitretação. Verifica-se apenas a presença dos picos referentes à austenita (y). O parâmetro do reticulado cristalino da austenita (CFC) foi determinado pela DRX com o valor de 0,359 nm. Este valor é coincidente com o apresentado na base de dados ICDD®, de 0,3591 nm. (11)

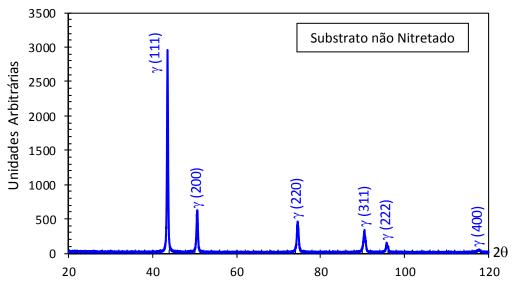


Figura 1. Espectro de DRX do aço AISI 316L não nitretado.

A Figura 2 mostra os espectros de DRX após as nitretações sob plasma. Após a nitretação a 380°C os resultados de DRX mostram picos para a austenita deslocados para a esquerda, e alargados em relação à austenita original, resultado da distorção da rede cristalina provocada pela supersaturação com nitrogênio, denotando a presença de austenita expandida (y_N) ou fase "S". Não foram detectados picos referentes à nitretos nesta temperatura de nitretação. A expansão do reticulado ocorre pela supersaturação em nitrogênio e eleva o parâmetro de rede da austenita para 0,367 nm. Como comparação, o reticulado cristalino da austenita sem nitretação, avaliado por DRX é de 0,359 nm. Com a nitretação a 550°C os resultados de DRX mostram a precipitação na austenita de nitretos de ferro, tipo ε -Fe₃N e γ '-Fe₄N, e de cromo, CrN e Cr₂N.



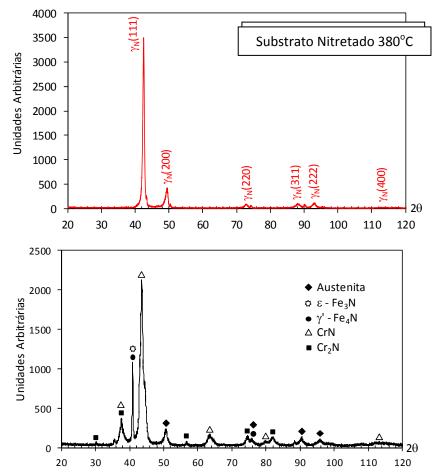


Figura 2. Espectros de DRX do aço AISI 316L após a nitretação sob plasma.

Em termos microestruturais as camadas nitretadas sob plasma apresentam-se de forma substancialmente diferentes nas diferentes temperaturas utilizadas (Figura 3). Após a nitretação a 380°C verifica-se que a superfície de austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N) apresenta-se como uma camada fina, em média com 13 μ m de espessura, homogênea e contínua não atacada pelo reagente de Marble, com coloração branca frente ao substrato típico do aço inoxidável austenítico, austenita maclada. Esta diferença de reação frente ao ataque metalográfico, entre substrato e camada nitretada, mostra a boa resistência à corrosão da austenita expandida. Por outro lado, após a nitretação a 550°C a camada nitretada apresenta-se com espessura de 32 μ m, sem Camada de Compostos, constituída apenas da Zona de Difusão e fortemente atacada com Reagente de Villela, demonstrando perda de resistência à corrosão, consequência da precipitação dos nitretos de cromo CrN e Cr₂N, que empobrecem a matriz em cromo.





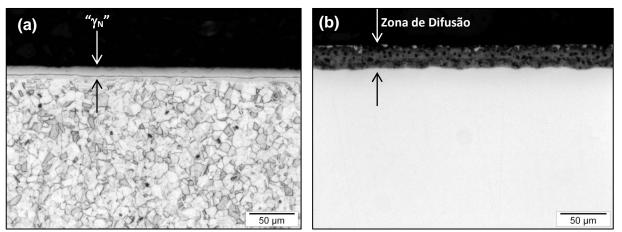


Figura 3. Microestruturas das superfícies nitretadas nas temperaturas de (a) 380°C, reagente de Marble; e (b) 550°C, reagente de Villela.

A partir do ensaio de microdureza Vickers foi possível avaliar a característica de endurecimento superficial das amostras nitretadas. Após a nitretação sob plasma o aço inoxidável austenítico apresenta um aumento significativo de dureza (Figura 4). A dureza do substrato não nitretado foi determinada como 288 HV0,1. A nitretação a 380°C, com camada formada pela austenita expandida – Fase "S" eleva a dureza para 1.007 HV0,025, sendo este endurecimento causado pela presença de elevadas tensões residuais de compressão originadas pela supersaturação do reticulado cristalino pelo elemento intersticial, nitrogênio. (2,5,6) A nitretação a 550°C apresentou endurecimento superficial superior à amostra nitretada a 380°C atingindo 1.461 HV0,025, causado pela intensa precipitação de nitretos de ferro e cromo. (2,12)

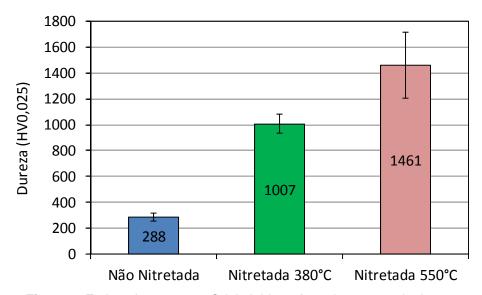


Figura 4. Endurecimento superficial obtido após a nitretação sob plasma.

A avaliação das propriedades mecânicas das camadas, Dureza e Módulo de Elasticidade, conforme resultados obtidos nos ensaios de microdureza instrumentada com indentador Vickers, são apresentados na Figura 5. É possível verificar um aumento significativo de dureza das amostras nitretadas quando comparado com o aço inoxidável austenítico 316L sem tratamento, com valores mais elevados para a amostra nitretada à alta temperatura, valores estes concordantes com os obtidos nas medidas de microdureza HV0,025. É ainda





possível observar que apesar do intenso endurecimento superficial na nitretação os valores encontrados do Módulo de Elasticidade sofrem pouca alteração com a nitretação. Este comportamento foi observado anteriormente em aço ferramenta para trabalho a quente, AISI H13, do sistema Fe-0,4%-5%Cr. (13)

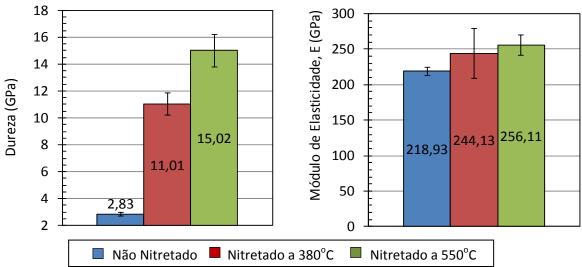


Figura 5. Resultados de nanoindentação antes e após a nitretação sob plasma.

A Figuras 6 apresenta os resultados de DRX das amostras nitretadas e revestidas com TiN, superfícies Dúplex. No difratograma da amostra nitretada a 380°C observam-se picos de TiN e de austenita expandida. Por MO verificou-se que o filme de TiN possui espessura média de 2 μm , o que justifica a presença dos picos de austenita expandida. No difratograma da amostra nitretada a 550°C ficam evidenciados além dos picos de TiN picos de austenita e de Cr2N presentes na camada nitretada. O parâmetro de reticulado médio para o TiN na superfície Dúplex da amostra nitretada a 550°C foi de 0,4244 nm, contra 0,4242 nm da ficha ICDD®-TiN. $^{(14)}$

200

100

20

30

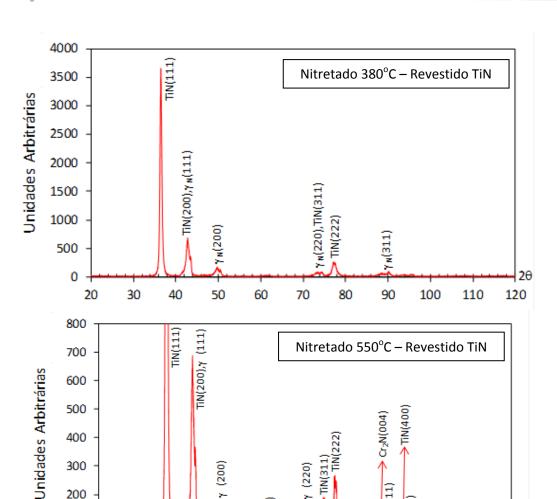


Figura 6. Espectros de DRX do aço AISI 316L após a nitretação sob plasma e revestimento TiN.

60

50

70

80

100

110

120

Através do ensaio de microindentação Vickers foi avaliado o efeito suporte da camada TiN para o aço 316L não nitretado, e para as superfícies Dúplex 316L nitretada a 380°C e a 550°C. A Figura 7 apresenta os valores de dureza HV obtidos em diferentes cargas. Verifica-se que a menor queda de dureza para cargas crescentes ocorre quando a camada de TiN é suportada por uma camada nitretada obtida em alta temperatura, com maior dureza e profundidade. A camada de austenita expandida, obtida em baixa temperatura de nitretação, oferece um suporte de carga significativamente menor, mas superior à condição não nitretada.



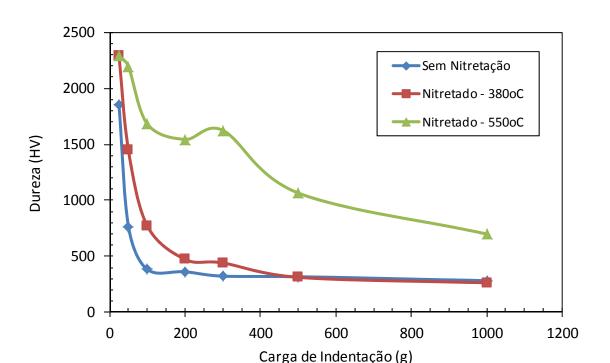


Figura 7. Variação da dureza em função da carga de indentação nas três condições estudadas.

A Figura 8 apresenta a região da calota gerada na indentação Rockwell C, com cargas de 10 kg e 150 kg, das superfícies dúplex TiN nas diferentes temperaturas de nitretação sob plasma. A observação realizada em Microscópio Óptico. Para as indentações efetuadas com a carga de 10 kg foi evidenciada a presença de falhas circulares – trincas de Hertz nas Figuras 8a e 8c. Nas indentações efetuadas com carga de 150 kg foi possível verificar modos de falhas diferentes para cada condição de nitretação. Para ambas as condições de nitretação prévia foram observadas trincas radiais. Nas condições não nitretado e nitretado a 380°C verifica-se a presença de trincas radiais mais próximas e de menor comprimento do que na condição nitretada a 550°C. Para a condição nitretada a 550°C as trincas radiais são maiores, mais espaçadas e se observa ainda o trincamento do revestimento-TiN na borda da indentação por meio de associação de trincas radiais com trincas de Hertz, o que parece promover a delaminação. As regiões mais escuras, indicadas com setas, são posições características de início de delaminação. Nestas condições, pode-se inferir que o comportamento de adesão do revestimento de TiN é superior para as condições de substrato não nitretado e nitretado a 380°C, quando comparados ao substrato nitretado a 550°C.

Os resultados de nanoindentação permite calcular a relação (H/E) sendo possível verificar um aumento de resistência mecânica das amostras nitretadas, tanto a baixa quanto a alta temperatura. A amostra nitretada a alta temperatura, 550°C, apresentou um valor (H/E) de 0,059 e a amostra nitretada a 380°C de 0,045. Estes valores são próximos aos relatados para o TiN. De acordo com a literatura, a relação H/E do revestimento TiN, determinada no mesmo equipamento Fischerscope 100, é de 0,057. Em superfícies dúplex é importante atingir valores de H/E do substrato próximo ao do revestimento para elevar a adesão do revestimento. (15,16)

Apesar de o suporte de carga ter se mostrado favorável para a camada nitretada sob plasma a 550°C, é evidente que este parâmetro não é suficiente para determinar o desempenho do sistema dúplex com o TiN. Ao sofrer a deformação no ensaio de indentação é necessário que a interface entre o substrato e o revestimento tenha



ISSN 1516-392X

uma relação H/E adequada, mas é necessário que a camada nitretada tenha capacidade de deformação e tenacidade suficientes para não trincar na indentação e com isso perder seu efeito de suporte ao revestimento. É sabido em aços inoxidáveis austeníticos nitretados a alta temperatura, com intensa precipitação de nitretos. A camada nitretada tem comportamento frágil e delamina em camadas planas, como observado em MEV por Vatavuk. (17) Neste conceito, a austenita expandida como matriz metálica isenta de precipitação tem um comportamento dúctil o suficiente para suportar as deformações na indentação diminuindo a delaminação do revestimento TiN, justificando seu melhor desempenho.

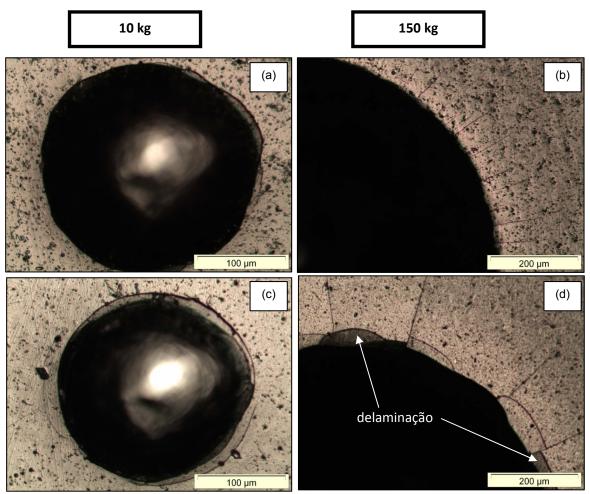


Figura 8. Modo de falha das superfícies dúplex com TiN. (a) e (b) substrato nitretado a 380°C; (c) e (d) substrato nitretado a 550°C.

4 CONCLUSÕES

O uso de diferentes temperaturas de nitretação sob plasma para posterior revestimento PVD com TiN e geração de Superfícies Dúplex, promove a formação de camadas nitretadas com diferentes características microestruturais e de propriedades mecânicas que modificam a adesão do revestimento:

 a utilização do ciclo na temperatura de 380°C promove a formação de uma camada nitretada composta de austenita expandida (γ_N), ou "Fase-S", com parâmetro de reticulado de 0,367 nm, superior ao parâmetro original do substrato não nitretado de 0,359 nm. Não se observa precipitação de nitretos nesta temperatura de nitretação. Esta camada é observada por microscopia



óptica como uma fina camada de coloração clara, pouco atacada pelo reagente metalográfico, denotando alta resistência à corrosão;

- a utilização do ciclo na temperatura de 550°C, não promove a formação de austenita expandida. A matriz austenítica se mantém sem expansão por consequência da intensa precipitação de nitretos de ferro, γ'-Fe₄N e de nitretos de cromo CrN e Cr₂N, que não permitem a supersaturação em nitrogênio. Esta camada é observada por microscopia óptica como uma camada espessa de coloração escura, muito atacada pelo reagente metalográfico, denotando baixa resistência à corrosão;
- o potencial de endurecimento é diferente para as diferentes condições de nitretação, sendo superior para a nitretação a alta temperatura. Ainda assim o endurecimento na nitretação a 380°C é capaz de elevar a dureza do substrato para valores próximos de 1.000 HV, cerca de 5 vezes a sua dureza original. Na nitretação a 550°C a dureza é elevada para cerca de 1.400 HV por consequência da intensa precipitação de nitretos na camada nitretada, principalmente dos nitretos de cromo.
- por consequência da maior dureza e profundidade de nitretação o efeito de suporte de carga se mostra superior para a nitretação a alta temperatura, de 550°C; e
- a adesão do revestimento de TiN, entretanto, é superior para a camada nitretada a baixa temperatura, mais fina, de menor dureza, menor suporte de carga e menor relação H/E, comparada com as propriedades obtidas na nitretação a 550°C. Este fato é inferido a menor tenacidade da camada obtida na nitretação à alta temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 DEARNLEY, P. A.; ALDRICH-SMITH, G. Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels. Wear, 256 (5), 491–499, 2004.
- 2 MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; PINEDO, C.E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 4215-4218, 2006.
- 3 SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Structure and Properties of Low Temperature Plasma Carburized Austenitic Stainless Steels. Surface and Coatings Technology, v. 204, p. 1102-1105, 2009.
- 4 MESA, D.H.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of UNS S31803 Stainless Steel by Duplex Treatment, Surface & Coatings Technology, v. 205, p. 1552-1556, 2010.
- 5 PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Low temperature nitriding, nitrocarburising and carburising of AISI 316L austenitic stainless steel, International Heat Treatment and Surface Engineering, v. 5, p. 73-77, 2011.
- 6 DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys, International Materials Review, p. 1-34, 2010.
- 7 MATTHEWS, A.; HOLMBERG, K.; FRANKLIN, S.; in: S. Dowson (Ed.) Thin films in tribology. Tribology Series, vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1993, p.429.
- 8 FRANCO JR, A.R.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Influence of the Plasma Nitriding Pre-treatment on Wear and Adhesion of PVD/TiN Coating, In 7th International Tooling Conference, 2-5 May Torino/Italy, p. 457-463, 2006.
- 9 OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Materials Research, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.



- 10 FRANCO JR, A.R.; PINTAÚDE. G.; SINATORA, A.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. The use of Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness. Materials Research, v. 7, n. 3, p. 483-491, 2004.
- 11 Card 00-033-0397 Austenite, 304 Stainless Steel *The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®).*
- 12 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. Surface and Coatings Technology, v. 179, p.119-123, 2004.
- 13 FRANCO JR., A.R. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola politécnica da USP, 178 p. 2003.
- 14 Card 00-038-1420 TiN The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®).
- 15 LANCASTER, J.K. The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli. British Journal of Applied Physics, v.14, p. 496-509, 1963.
- 16 LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Developments in hybrid and duplex plasma processing techniques for surface engineering In: 5th International Conference on Advances in Surface Engineering Proceedings, São Paulo, Brazil, Nov/1998.
- 17 VATAVUK, J. Pesquisa não publicada, Universidade de Mogi das Cruzes, 1998.