

Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste^(*)

Eleanor King*, Bernardo J. Fernández González**, Juan J. de Damborenea González** y José Ruiz Fernández**

Resumen Mediante nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V se han obtenido capas de nitruro de titanio que mejoran sus características superficiales. Con vistas a la aplicación como biomaterial se ha estudiado el incremento de dureza, la resistencia al desgaste y la adherencia de dichas capas al sustrato. Se ha diseñado un sistema de medida de la adherencia de la capa nitrurada al metal base mediante flexión controlada en puente de carga. La caracterización de los constituyentes de las capas obtenidas se ha realizado mediante difracción de rayos X, metalografía óptica y SEM. Se ha logrado obtener unas capas de nitruro de titanio con durezas superiores a los 700 Vickers, que confieren al material una buena resistencia al desgaste.

Palabras clave Nitruración. Aleaciones de titanio. Biomateriales. Desgaste.

High temperature gas nitriding of Ti6Al4V to improve wear surface properties

Abstract TiN coatings have been successfully produced on Ti6Al4V alloy by gas nitriding in order to modify surface properties. Several characteristics of the coatings relevant to their applications in total joint replacement have been studied. Wear resistance and hardness were improved dramatically for nitrided samples compared with those un-nitrided. Substrate adhesion of the coating was studied by means of a three point bend test system. Characterisation of the TiN layer was carried by optical microscopy, SEM and XRD. Vickers hardness values up to 700 were obtained.

Keywords Nitriding. Titanium alloys. Biomaterials. Wear.

1. INTRODUCCIÓN

La aleación Ti6Al4V, ampliamente utilizada para la fabricación de prótesis osteoarticulares, presenta como ventajas más sobresalientes su baja densidad, sus buenas propiedades mecánicas y su elevada resistencia frente a la corrosión y biocompatibilidad^[1].

Hay una creciente preocupación por la presencia de partículas de abrasión generadas en las superficies de las articulaciones artificiales. Por tanto, la reducida resistencia al desgaste, debido a la baja dureza, es la principal desventaja que presentan el titanio y sus aleaciones en las aplicaciones biomédicas. Hay que tener en cuenta que las superficies deslizantes en las prótesis siempre presen-

tan coeficientes de rozamiento mucho mayores que los de la articulación natural que, además, dispone de mecanismos fisiológicos de reparación de pequeños daños locales y de eliminación de tejidos o células dañadas.

La investigación sobre los efectos de estas partículas de desgaste presenta un gran interés, dado su posible papel en la patogénesis de la osteólisis y aflojamiento aséptico de prótesis osteoarticulares. En el caso de las partículas de aleaciones de titanio fagocitables por su tamaño, en concentraciones muy bajas, provocan una reacción inflamatoria media sin fibrosis, necrosis o formación de granulomas. En iguales condiciones pero en mayor concentración, provocan una extensa y adversa reacción del tejido^[2].

(*) Trabajo recibido el día 21 de julio de 2000 y aceptado en su forma final el día 24 de noviembre de 2000.

(*) Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Prince Consort Road, London SW7 2BP, UK.

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

Por tanto, reduciendo la generación de partículas de desgaste procedentes del biomaterial no sólo se prolongaría la vida en servicio de la prótesis sino que también se reducirían los efectos indeseables en el organismo por la presencia de cuerpos extraños, para intentar retrasar en lo posible la necesidad de una nueva intervención quirúrgica.

Para mejorar las propiedades tribológicas del Ti6Al4V se utilizan distintas técnicas de modificación superficial para generar capas de nitruro de titanio que aumentan la dureza y la resistencia al desgaste abrasivo de la aleación, reduciendo la generación de partículas^[3 y 4].

Entre las técnicas más prometedoras están PVD, implantación iónica^[5], plasma spray^[6], PIRAC capas^[7], y nitruración mediante láser^[8 y 9]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las capas de nitruro de titanio obtenidas presentan un espesor mínimo, que podría favorecer el desgaste catastrófico al desaparecer la capa protectora^[4, 10].

Este trabajo tiene por objeto el estudio de un procedimiento de nitruración para mejorar las propiedades superficiales de la aleación Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas.

Los factores de influencia que se consideran más relevantes para este estudio son el espesor y compacidad de la capa superficial de nitruro, su adherencia al metal base y la resistencia del material recubierto a las sollicitaciones de desgaste.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se utilizó chapa de Ti6Al4V de 2 mm de espesor, laminada y recocida con especificación ASTM B-265-94 GR 5. La composición química de la aleación se indica en la tabla I, y sus características mecánicas de tracción en la tabla II.

2.2. Nitruración

Las muestras de Ti6Al4V se sometieron a tratamientos de nitruración en atmósfera de nitrógeno de una pureza del 99,999 %, en un horno eléctrico de cámara horizontal tubular.

Tabla I. Composición de la aleación Ti6Al4V (% en peso)

Table I. Chemical Composition of the Ti6Al4V alloy (% weight)

N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
0,01	0,025	0,002	0,17	0,17	6,20	4,0	Resto

Tabla II. Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V

Table II. Mechanical properties of the Ti6Al4V alloy

Propiedad	σ_R MPa	σ_e (0,2%) MPa	Alargamiento %	Estricción E, %	E GPa
Ti6Al4V	1.050	900	11	25	110

Las conexiones de entrada y de salida del nitrógeno a esta cámara estaban dotadas de un sistema de refrigeración por camisa de agua para garantizar su estanqueidad. La temperatura se reguló con un termopar situado dentro del tubo del horno, para seguir con más fiabilidad los ciclos térmicos programados en la zona de emplazamiento de las probetas. El caudal de nitrógeno se controló con rotámetros calibrados para garantizar la correcta formación de la capa de nitruro, sin perturbar la estabilidad térmica del horno.

Los ensayos iniciales pusieron de manifiesto que para temperaturas inferiores a 1.000 °C se formaban capas muy delgadas de nitruro de titanio. La temperatura (límite superior) de tratamiento más elevada fue de 1.150 °C, teniendo en cuenta que la temperatura máxima del horno era de 1.200 °C. Por ello, los niveles de temperaturas seleccionados para el presente estudio fueron 1.000, 1.050, 1.100 y 1.150 °C, con tiempos del tratamiento de 2, 4 y 6 h.

Para la determinación de las condiciones óptimas de trabajo se utilizaron probetas de Ti6Al4V de 10 mm × 30 mm × 2 mm.

El ciclo de tratamiento adoptado fue el siguiente:

- Purga preliminar de gas nitrógeno a temperatura ambiente con un caudal de 0,3 dm³/min durante 1 h.
- Segundo barrido de nitrógeno con el mismo caudal a 300 °C durante 15 min.
- Tratamiento con un caudal de unos 0,10 dm³/min durante el tiempo y la temperatura prescritas.
- Enfriamiento en el horno hasta los 200 °C con un caudal de unos 0,20 dm³/min.

Antes de la nitruración se desengrasaron y limpiaron las probetas.

2.3. Caracterización de las muestras

El espesor de la capa de nitruro de titanio se midió en secciones transversales de las probetas

mediante un microscopio Nikon MM-11, dotado de una mesa X-Y con lectura digital de 1 μm de sensibilidad y de salida RS232.

La naturaleza de las distintas fases de las capas obtenidas se determinó mediante difracción de rayos X.

La microscopía electrónica de barrido, SEM, se empleó para estudiar la microestructura de la capa nitrurada así como para su análisis semicuantitativo mediante espectroscopia de dispersión de energía. Además se realizaron medidas de microdureza en el material base y en las capas nitruradas.

2.4. Adherencia de la capa

Para evaluar la adherencia de las capas nitruradas se empleó el puente de carga que se describirá más adelante. Este ensayo de flexión controlada se realizó con probetas nitruradas de 80 mm \times 15 mm \times 2 mm. La deformación de las probetas se controló durante el ensayo mediante el microscopio de medida, desde el que se enviaban los datos a un ordenador.

Con un programa de cálculo preparado al efecto se determinaron las tensiones de flexión de la probeta que producían el agrietamiento de la capa.

2.5. Evaluación de la resistencia al desgaste

Las propiedades tribológicas de la capa se midieron mediante una máquina de desgaste de bloque y disco Dow Corning de 35 mm de diámetro. El bloque era la muestra a estudiar y el disco empleado era de acero SAE 4620 con una dureza superficial Rc 58-63. La probeta utilizada era de 15 mm \times 10 mm \times 5 mm y los ensayos se realizaron con una velocidad de 100 r.p.m. y una carga de 90 N.

La resistencia al desgaste se evaluó midiendo la pérdida de peso de la probeta. Se determinaron también los coeficientes de rozamiento.

3. RESULTADOS

3.1. Ensayos de nitruración

Los valores medios, en micrómetros, de los espesores de las capas de nitruro obtenidas en las distintas condiciones de trabajo del diseño experimental se representan en la figura 1. Estos valores están calculados a partir de dos ensayos realizados en cada una de las condiciones experimentales estudiadas, y a partir de cinco medidas de espesor de cada una de las dos muestras. Todas las capas obtenidas presentaban un aspecto compacto y uniforme.

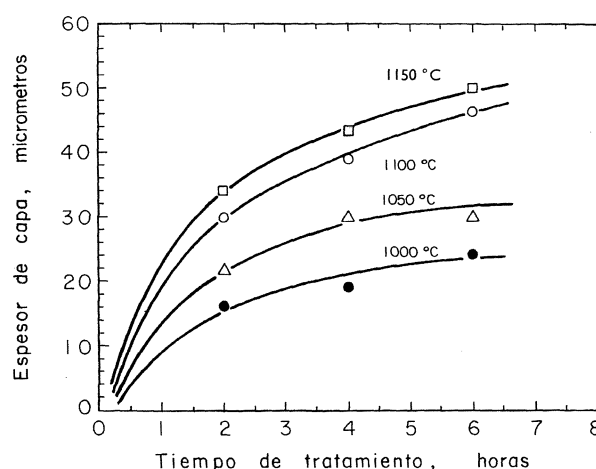


Figura 1. Variación del espesor de la capa de nitruro con el tiempo, para distintas temperaturas de nitruración.

Figure 1. TiN coating thickness versus time for different nitriding temperatures.

Se observa que cuanto más alta es la temperatura de tratamiento mayor es el espesor del recubrimiento y que, para cada temperatura, el espesor crece al aumentar la duración del tratamiento. Sin embargo, a partir de las 4 h de tratamiento, las curvas de espesor frente al tiempo presentan una pendiente muy reducida.

A la vista de estos valores se seleccionaron dos condiciones de tratamiento representativas del conjunto de resultados, para abordar el estudio de la influencia del espesor y calidad de la capa sobre las propiedades mecánicas del material nitrurado. Estas condiciones fueron de 2 h a 1.000 °C y 4 h a 1.100 °C, con las que se obtienen espesores de 16 y 39 μm , respectivamente.

En las micrografías de las figuras 2 y 3 se muestran secciones transversales de una probeta nitrurada durante 2 h a 1.000 °C y de otra tratada durante 4 h a 1.100 °C, respectivamente; se observa en ambos casos la compacidad y uniformidad de las capas obtenidas. En la figura 3 se aprecian penetraciones de nitruro de titanio en el metal base, que se pueden identificar claramente mediante medidas de dureza, ya que hay una gran diferencia entre los más de 800 HV del TiN y los 300 HV del material base. En el caso de la probeta tratada a 1.100 °C durante 4 h se observó en la zona exterior de la capa un contenido de aluminio superior al de metal base, mediante análisis semi-cuantitativo por SEM, que se aporta como dato experimental, aunque se desconoce el mecanismo que pueda explicarlo.

En el difractograma de RX de la superficie de una probeta nitrurada durante 4 h a 1.100 °C (Fig. 4), se comprueba que los picos de intensidad

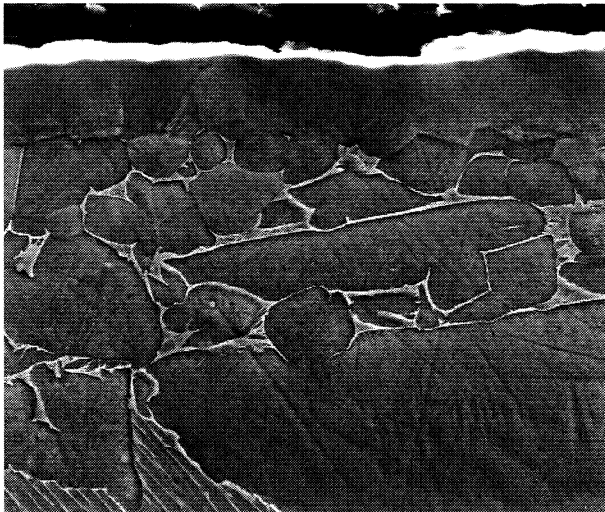


Figura 2. Micrografía de la sección transversal de una probeta nitrurada a 1.000 °C durante 2 h obtenida con SEM.

Figure 2. SEM micrograph of the cross section of a sample nitrided for 2 h at 1.000 °C.

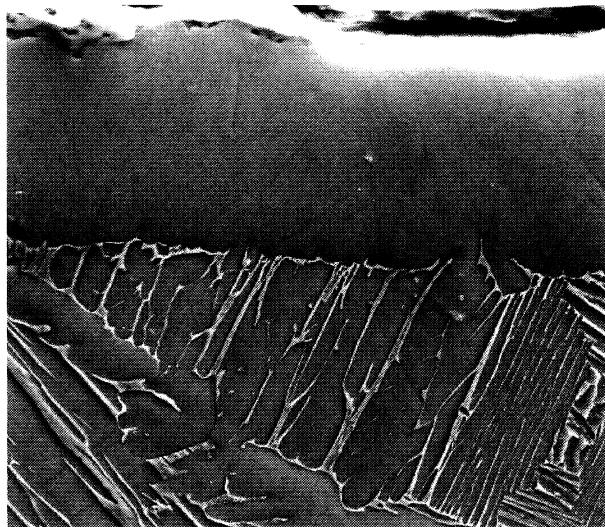


Figura 3. Micrografía de la sección transversal de una probeta nitrurada a 1.100 °C durante 4 h obtenida con SEM.

Figure 3. SEM micrograph of the cross section of a sample nitrided for 4 h at 1.100 °C.

apreciable corresponden casi exclusivamente a la especie cristalina TiN.

3.3. Adherencia del recubrimiento

La adherencia del recubrimiento de TiN se estudió mediante ensayos en un puente de carga, que puede verse en la fotografía de la figura 5a, en la que se aprecia que la probeta se coloca apoyada en los extremos y se carga en el punto medio del vano

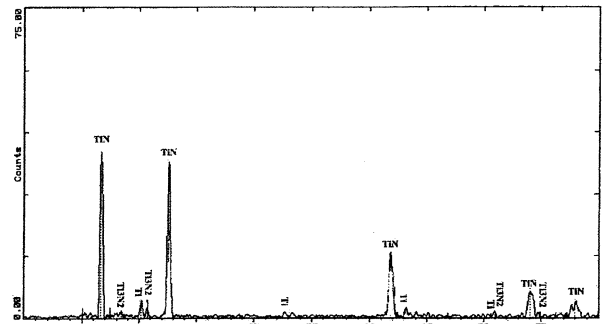


Figura 4. Difractograma de rayos X de la superficie de una probeta nitrurada a 1.100 °C durante 4 h.

Figure 4. XRD spectra for a sample nitrided for 4 h at 1.100 °C.

mediante un tornillo que se va girando a mano, poco a poco, para lograr pequeños incrementos discretos de la flecha (Fig. 5b). La superficie exterior de la probeta se observa cuidadosamente, tras cada incremento de la flecha, tanto a simple vista como con el propio microscopio de medida, para descubrir en qué momento del ensayo se produce la aparición de grietas en la capa de nitruro.

A partir de las deformaciones así observadas se puede calcular la fuerza P , aplicada con el tornillo y la tensión máxima que se presenta en la superficie de las secciones centrales de la probeta, que son las más cargadas a flexión.

Mediante el microscopio de medida se determina el desplazamiento del punto de aplicación de la carga y también los desplazamientos de dos puntos de referencia situados a una distancia b del punto central (Fig. 5b).

Las lecturas de las coordenadas de los tres puntos citados, previamente marcados sobre la probeta (Fig. 5a), se graban en un fichero de ordenador para utilizarlas más tarde en el cálculo del valor de la flecha f observada, es decir, de la variación de la distancia del punto central a la recta que pasa por los dos puntos de referencia.

El valor de esta flecha está relacionado con la tensión máxima a que se ha sometido la probeta durante el ensayo.

La ecuación

$$\frac{1}{r} = \frac{M}{EI} \quad (1)$$

donde E es el módulo de elasticidad del material e I el momento de inercia de la sección transversal de la probeta, permite calcular, en cada punto del eje neutro de la probeta el radio de curvatura r en

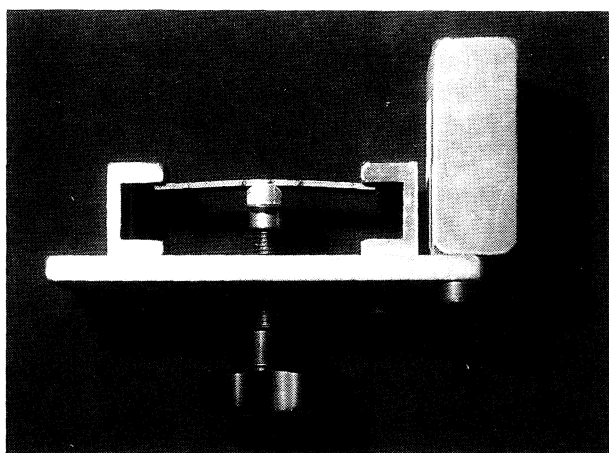


Figura 5a. Puente de carga utilizado para el ensayo de flexión.

Figure 5a. Three point bending test device.

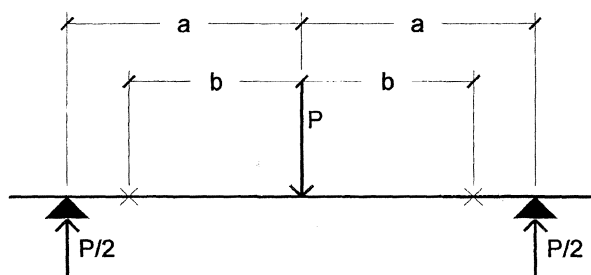


Figura 5b. Esquema dinámico del puente de carga.

Figure 5b. Dynamic scheme of the bending test device.

función del momento flector M que actúa sobre la sección correspondiente.

Por otro lado, del esquema de carga representado se deduce que el valor del citado momento flector se puede expresar en función de la distancia x al punto de aplicación de la carga como

$$M(x) = \frac{P \cdot (a-x)}{2} \quad (2)$$

donde P es la carga aplicada a la probeta y a la semidistancia entre apoyos.

Por lo tanto, la curvatura del eje de la probeta, dentro del campo de las deformaciones elásticas, puede expresarse como:

$$\frac{1}{r} = \frac{P \cdot (a-x)}{2EI} \quad (3)$$

La integral de esta curvatura entre 0 y x dará el valor del ángulo entre la tangente a la curva elástica en cada punto y la tangente trazada en el punto de aplicación de la carga:

$$\alpha(x) = \frac{P \cdot \left(ax - \frac{x^2}{2} \right)}{2EI} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que estos ángulos son muy pequeños, la flecha f , que se mide tomando como referencia los puntos situados a una distancia b del centro de la probeta, se puede calcular como integral de dicho ángulo entre 0 y b y resulta ser:

$$f = \frac{P}{2EI} \left(\frac{ab^2}{2} - \frac{b^3}{6} \right) \quad (5)$$

Por tanto, midiendo el valor de f se puede calcular el valor de la carga P , pero es más interesante determinar la tensión máxima, que se presenta en los puntos más alejados del eje neutro de la sección más cargada que es la del punto de aplicación de la carga.

Haciendo x igual a 0 en la ecuación (3) resulta

$$\frac{1}{r_0} = \frac{Pa}{2EI} \quad (6)$$

que es la curvatura máxima, de manera que en los puntos situados en la superficie de la probeta la tensión máxima será

$$\sigma_0 = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{h}{2} \cdot E = \frac{Pa}{2I} \cdot \frac{h}{2} \quad (7)$$

donde h es la altura de la probeta.

De la ecuación (7) y de la (5) se deduce el valor de la tensión en función de la flecha f medida

$$\sigma_0 = \frac{f \cdot a \cdot E \cdot \frac{h}{2}}{\frac{ab^2}{2} - \frac{b^3}{6}} \quad (8)$$

El alargamiento elástico máximo unitario de las fibras superficiales de la probeta se obtiene simplemente con la ecuación

$$\epsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E} \quad (9)$$

En el programa de cálculo se utiliza el fichero de lecturas realizadas antes y después de la deformación que provoca la primera aparición de grietas superficiales, para determinar: primero, el valor de la flecha y , luego, mediante las ecuaciones (8) y (9),

el valor de la tensión máxima de la fibra más cargada y el de su alargamiento, en la hipótesis de que la deformación se mantiene en el ámbito elástico.

En la tabla III figuran los valores de la flecha f y de la semidistancia entre marcas b medidas, y los correspondientes valores de la tensión σ_0 y del alargamiento ϵ_0 , calculados para las probetas nitruradas con las fórmulas (8) y (9), tanto para el material tratado durante 2 h a 1.000 °C como para el tratado durante 4 h a 1.100 °C.

Como se ve en la tabla, el material nitrurado durante 2 h a 1.000 °C, admite una carga mayor sin que aparezcan microgrietas en el recubrimiento. Una vez descargada la probeta, se observó una cierta deformación permanente residual, ya que la tensión de 1.241 MPa aplicada supera el valor del límite elástico del sustrato, que es de 860 MPa; por eso, este valor de σ_0 que figura en la tabla no es rigurosamente exacto, puesto que se ha calculado con formulas aplicadas solo en el ámbito elástico. Sin embargo, la probeta tratada durante 4 h a 1.100 °C se recuperó completamente al descargarla, con lo que se comprobó que toda la deformación medida antes de aparecer las grietas se mantuvo dentro del campo elástico. En ambos casos las microgrietas del recubrimiento observadas en carga desaparecieron al descargar. Ni siquiera en la probeta tratada durante 2 h a 1.000 °C, que presentaba deformación residual, pudieron verse las grietas tras la descarga, ni con microscopio ni utilizando líquidos penetrantes.

Los elevados valores de la tensión necesaria para provocar la aparición de grietas indican que con los dos tratamientos se logra una adherencia excelente de la capa de nitruro al sustrato.

En cualquier caso, las probetas nitruradas durante 2 h a 1.000 °C con un espesor de recubrimiento de 16 μm mostraron una mayor adherencia al sustrato que las del recubrimiento de 39 μm de espesor logrado nitrurando durante 4 h a 1.100 °C.

Tabla III. Parámetros del programa de cálculo de la adherencia en el momento de la primera aparición de grietas en la capa de TiN.

Table III. Adhesion program parameters at the moment when microcracks first appear in the TiN coating.

Ti6Al4V NITRURADO	f (mm)	b (mm)	σ_0 (MPa)	ϵ_0
2h a 1.000 °C	3,51	29,4	1.241	0,011
4h a 1.100 °C	2,1	29,4	879	0,008

Los resultados confirman, como cabría esperar, que las deformaciones en la capa son tanto más homogéneas cuanto menor es su espesor. Durante la flexión del material nitrurado superficialmente, el recubrimiento sigue tanto mejor las deformaciones del material base cuanto menor es el espesor de la capa. Cuanto más gruesa es la capa, se revela más la naturaleza frágil del recubrimiento de TiN.

Se comprueba que las tensiones soportadas por los dos recubrimientos ensayados están muy por encima de las sollicitaciones mecánicas de servicio, que deben ser claramente inferiores al límite de fluencia de la aleación.

3.4. Resistencia al desgaste

Los resultados de los ensayos de desgaste realizados con probetas de Ti6Al4V sin nitrurar, nitruradas durante 2 h a 1.000 °C y nitruradas durante 4 h a 1.100 °C se representan en la figura 6: en ordenadas las pérdidas de peso en μg de las probetas sin tratar y con los dos tratamientos indicados y en abscisas la duración del ensayo en h. Recuérdese que la velocidad de rotación es, aproximadamente, de 100 r.p.m.

Como se puede observar el tratamiento de nitruración del Ti6Al4V mejora drásticamente su resistencia al desgaste. Para las probetas nitruradas durante 4 h a 1.100 °C tienen que transcurrir 19 h de ensayo (125.000 revoluciones) para que aparezca una pérdida de peso apreciable, comportándose a partir de ese momento como las probetas sin nitrurar.

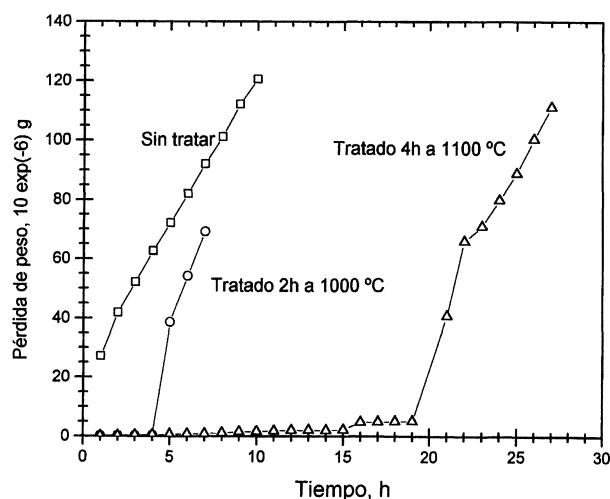


Figura 6. Comparación entre las pérdidas de peso por desgaste en función del tiempo para tres estados del material.

Figure 6. Comparison of the weight loss with respect to time for three material conditions.

Las probetas nitruradas durante 2 h a 1.000 °C, que, con menores espesores de capa mostraron ya, a las 4 h de ensayo, un aumento claro de la pérdida de peso, similar al de la aleación base. Esta diferencia entre los dos tratamientos indica claramente la gran influencia del espesor de la capa sobre el comportamiento del material nitrurado frente a la abrasión.

En la fotografía de la figura 7 se presentan las huellas del ensayo de desgaste para las distintas condiciones ensayadas al cabo de 6 h de ensayo. Se puede distinguir la mayor resistencia al desgaste que presentan las probetas nitruradas, que se traduce en una huella de desgaste mucho menor que la de la probeta sin nitrurar.

En las muestras de Ti6Al4V sin tratar se determinó un coeficiente μ de rozamiento del orden de 0,2, mientras que en las muestras nitruradas dicho coeficiente se redujo considerablemente; en el caso de las muestras nitruradas durante 4 h a 1.100 °C se obtuvieron valores de μ en el rango 0,06 a 0,09. Estos efectos pueden atribuirse directamente a la mayor dureza del nitruro de titanio en comparación con el metal base más que a un cambio en el mecanismo de desgaste.

4. CONCLUSIONES

Mediante la nitruración superficial de la aleación Ti6Al4V en horno eléctrico en atmósfera de ni-

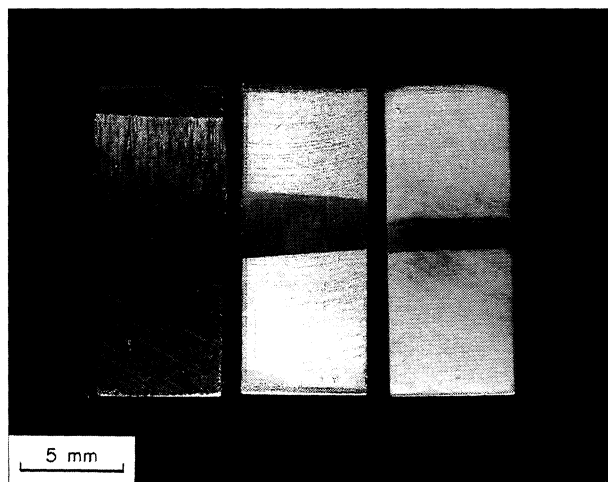


Figura 7. Aspecto de las huellas producidas al cabo de 6 h de ensayo. De izquierda a derecha, material sin tratar, nitrurado a 1.000 °C durante 2 h y nitrurado a 1.100 °C durante 4 h.

Figure 7. Wear scars of samples with three different conditions after 6 hours of wear testing. Left to right, untreated, nitrided for 2 h at 1.000 °C and nitrided for 4 h at 1.100 °C.

trógeno se obtienen capas de TiN compactas y homogéneas con una dureza tres veces mayor que la del metal base. Se logra, así, una considerable mejora de la resistencia al desgaste. Con un tratamiento a 1.100 °C durante 4 h se obtiene una capa de unos 40 μm , que se considera adecuada para mejorar su comportamiento frente a sollicitaciones de desgaste, en relación con su utilización en la fabricación de prótesis osteoarticulares.

Se ha comprobado que estas capas de nitruro de 40 μm presentan una adherencia al sustrato tan elevada, que el material recubierto soporta cargas de flexión del orden del límite elástico del Ti6Al4V sin que aparezcan grietas en el recubrimiento. Esta adherencia es aun mayor en el caso de capas de nitruro más delgadas.

Respecto al comportamiento al desgaste, la muestra tratada durante 4 h a 1.100 °C es la que presenta mejores resultados.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la CICYT la financiación concedida para la realización de este trabajo.

Eleonor King agradece al Departamento de Corrosión y Protección del CENIM el apoyo recibido durante su estancia en el CENIM para realizar este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] M. LONG y H.J. RACK, *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
- [2] S. GOODMAN, J. DAVIDSON, Y. SONG, N. MARTIAL y V. FORNASIER. *Biomaterials* 17 (1996) 1913 - 1920
- [3] J.A. PLANELL y E.J. GILL, *Anal. Quim. Int.Ed* 93 (1997) 17-21.
- [4] M.T. RAIMONDI y R. PIETRABISSA, *Biomaterials* 21 (2000) 907-913.
- [5] S. SARITAS, R.P. M. PROCTER y W.A. GRANT, *Mater. Sci. Eng.* 90 (1997) 297-306.
- [6] B.S. YILBAS, A.Z. SAKIN, A.Z. AL-GARNI, S.A.M. SAID, Z. AHMED, B.J. ABDULALEM y M. SAMI, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 287-292
- [7] A. SHENHAR, I. GOTMAN, S. RADIN, P. DUCHEYME y E. GOTMANAS, *Surf. Coat. Technol.*, 126 (2000) 210-218.
- [8] V.J. WEERASINGHE, D.R.F. WEST Y J. DE DAMBORENEA *J. Mater. Process. Tech.* 58 (1996) 79-86
- [9] J. DE DAMBORENEA, B. FERNÁNDEZ, V. LÓPEZ Y A.J. VÁZQUEZ *Int. J. Mater. Prod. Tech.* 11 (1996) 301-309
- [10] T. SUNDARAJAN, U.K. MUDALI, K.G.M. NAIR, S. RAGESWARI y M. SUBBAIYAN *Mater. Corros.* 50 (1999) 344-349