

ESTUDO SOBRE A AÇÃO DO ACETATO  
DE BÁRIO NA CEMENTAÇÃO



LUIZ R. DUARTE

-1964-

o autor agradece a grande  
colaboração prestada pelo  
prof.mario tolentino na  
elaboração da análise es-  
tatística

## I N D Í C E

I - Introdução . . . . .	pág.
II - Experiências preliminares . . . . .	
III - Sistematização das Experiências . .	
IV - Análise Estatística . . . . .	
V - Conclusões . . . . .	
VI - Bibliografia . . . . .	

## I - INTRODUÇÃO

O processo da cementação em caixa tem ocasionado várias discussões por parte dos técnicos.

Trata-se de um método pioneiro na questão de Tratamento Termo-Químico, e hoje é utilizado em oficinas de pequeno porte, pelo fato de ser um método limitado quanto aos problemas de produção e das dimensões das peças. Por outro lado exige pessoal sem especialização, portanto método mais barato, e o resultado da cementação nada deixa a desejar quanto aos métodos de cementação gasosa contínua, ou mesmo da cementação líquida.

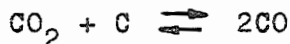
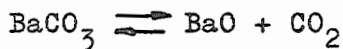
A tradicional mistura cementante para os aços é conhecida desde 1906 com o nome de "Cimento Caron"<sup>(1)</sup>, a qual consta de uma mistura de carvão de madeira (60%) e carbonato de bário (40%). Hoje conseguem-se bons resultados com porcentagens menores de carbonato de bário. A proposição deste trabalho é estudar a ação de outro cimento: carvão de madeira + acetato de bário; cimento este constituído do mesmo elemento químico bário, porém de origem orgânica, pois provém do ácido acético. O fato deste sal ser de estrutura orgânica vem a favor de produzir maior volume de CO (gás cementante), nas mesmas condições de pressão e temperatura que seu similar sal mineral.

Experiências já realizadas pelos franceses mostram bons resultados, quando granulos de carvão são envolvidos por acetato de bário<sup>(2)</sup>, cujo papel seria ativar a cementação.

Como poderá se ver logo adiante, o acetato de bário é carburante, por si só, isto é, além de funcionar como ativador de produção de CO em reação com o carbono, produz também por aquecimento o gás cementante, (sua combustão completa produz CO por ruptura da cetona formada) ao contrário do carbonato de bário que só o produz quando em reação com o carbono<sup>(10)</sup> segundo as reações:



ou



## II - EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

Inicialmente foi verificado o poder cementante da mistura: carvão + acetato de bário, tendo sido utilizados dois corpos de prova de  $\phi$  1/4" aço SAE 1020. A mistura foi usada na proporção de 17%. A temperatura foi mantida a 900°C durante 3 horas. Terminado o ciclo de aquecimento uma das amostras foi temperada diretamente em água.

A dureza Vickers para carga de 5 Kg foi 927.

A outra amostra foi esfriada na caixa. O exame micrográfico de uma secção dêste último revelou (ataque nital) teor de carbono médio na superfície igual a 0,95%, regredindo radialmente para teores mais baixos de carbono até atingir a matriz central igual a 0,18%.

Em face dos resultados dêste pequeno ensaio preliminar resolveu-se estudar mais casos, fazer experiências outras, sem entretanto proceder-se ainda a uma marcha sistemática de experiências. Foram preparadas então duas misturas: uma a 13,5% de acetato e outra a 28,5% de carbonato.

Os resultados obtidos com a mesma temperatura (900°C) e mesmos tempos de permanência, acham-se agrupados na Tabela I e as curvas na Fig. I.

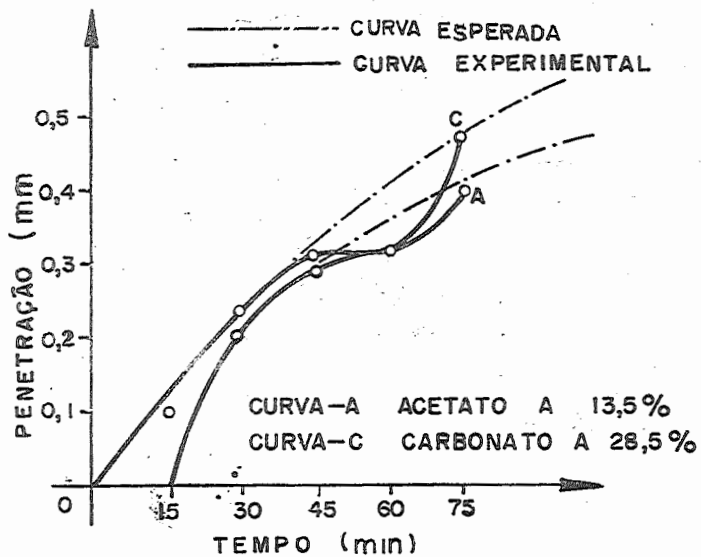
Outras verificações foram realizadas, com o objetivo de discutir melhor o problema. É interessante registrar os resultados como êles foram obtidos no diário de laboratório.

a) Cimento acetato utilizado em dias anteriores (proporção de 17%). Foram feitos três ensaios, com o mesmo cimento em tempos iguais de uma hora.

Foi verificado que a profundidade da camada cementada decrescia rapidamente até a terceira vez de uso, e na quarta vez, quase não havia cementação. Isto ilustra que há uma certa regeneração do cimento, embora mais fraca que a do carbonato.

TABELA I

C.P.	penetração (mm)		Tempo (min)
	acetato	carbonato	
1	0,10	-	15
2	0.25	0.20	30
3	0.33	0.30	45
4	0.33	0.33	60
5	0.40	0.45	75



Entretanto um mesmo cimento à base de acetato de bário, pode ser utilizado duas vezes, acusando praticamente o mesmo resultado quanto à profundidade da camada cementada.

b)-Foi fabricada uma ferramenta de tórno, de aço SAE 1020, e submetida à cementação com acetato+carvão (20%), temperada em água e revenida a duzentos graus centigrados(200°C), durante meia hora. A ferramenta usinou uma barra de  $\phi$  5/8" de aço SAE 1050, faceando-a sem acusar aparentemente - nenhum desgaste ou modificação do perfil, por descolamento da camada difundida.

c)-No mesmo dia foi fabricada uma talhadeira de  $\phi$  3/8" de aço 1020 e tratada como no caso (b).

A ferramenta encontra-se em uso diário sem sequer ter perdido o corte.

d)-Por solicitação de uma indústria local, foi feita a cementação com acetato+carvão (20%) em quatro peças de aço SAE 8620. A têmpera foi realizada de 850°C em óleo, e o revenido à 250% durante uma hora. A dureza média à carga de 5kg foi 850 Vickers.

e)-Cementação realizada durante quarenta e cinco minutos em peça de aço doce utilizando somente acetato de bário, acusou penetração de 0,127 mm. Isto vem confirmar a expectativa de ser o sal autocarburante a altas temperaturas(900°C). Somente para constatação foi feito o mesmo ensaio com carbonato,



o qual evidentemente não difundiu carbono na peça.

## N O T A

Trabalho anterior, prova que o carbonato de bário desloca a curva de Boudouard para a esquerda<sup>(10)</sup> e numa mesma temperatura aumenta o volume de CO; é de se esperar portanto, que o acetato de bário produza o mesmo fenômeno muito mais acentuadamente.

Os resultados mostrados até então, sugeriram novos ensaios. Os mesmos foram feitos com um pequeno forno tipo pôço, pirômetro com par Ni-NiCr e procurou-se levantar uma curva com mais determinações em cada tempo, procedendo-se a um sorteio dos tempos de permanência. O cimento foi acetato de bário + carvão, a 20%. O intuito era utilizar a curva para o uso do Departamento. Os resultados obtidos a 900°C para o aço SAE 1020, acham-se na Tabela II e a curva na Figura II.

A estabilização da temperatura constituiu um problema devido às características do forno e as frequentes variações da rede 220 V.

Os pontos da curva da Figura II foram levantados tomando-se valores médios das três medidas das penetrações. A extremidade protegida do par Ni-NiCr mergulhava na mistura cementante e ficava bem próxima ao corpo de prova, conforme esquema da Figura III.

A têmpera foi feita, retirando-se as peças da

caixa e resfriando-as em água, de uma temperatura de 825°C, o que corresponde à temperatura média da faixa de temperatura para o teor de carbono 0,9% (como vários corpos de prova foram observados micrograficamente, foi possível conhecer o teor médio de carbono superficialmente - camada hipereutetóide).

As peças apresentaram grande dureza, após tempera, chegando mesmo a gastar limas novas. A medida destas durezas, foi feita com carga de 5 kg na escala Vickers, tendo sido feitas, quatro impressões em cada face plana, paralela ao eixo maior do corpo de prova, cujo esquema aparece na Figura IV.

TABELA II

tempo (min)	penetrações (mm)		
15	0.20	0.30	0.28
30	0.36	0.40	0.37
45	0.48	0.48	0.48
60	0.50	0.50	0.50
75	0.56	0.55	0.55
90	0.70	0.75	0.70
105	0.75	0.75	0.75
120	0.80	0.80	0.81

Como as durezas não dependeram do tempo de permanência, foi calculada uma média com 95% de confiança, das 64 medidas de dureza. O intervalo de confiança da média foi

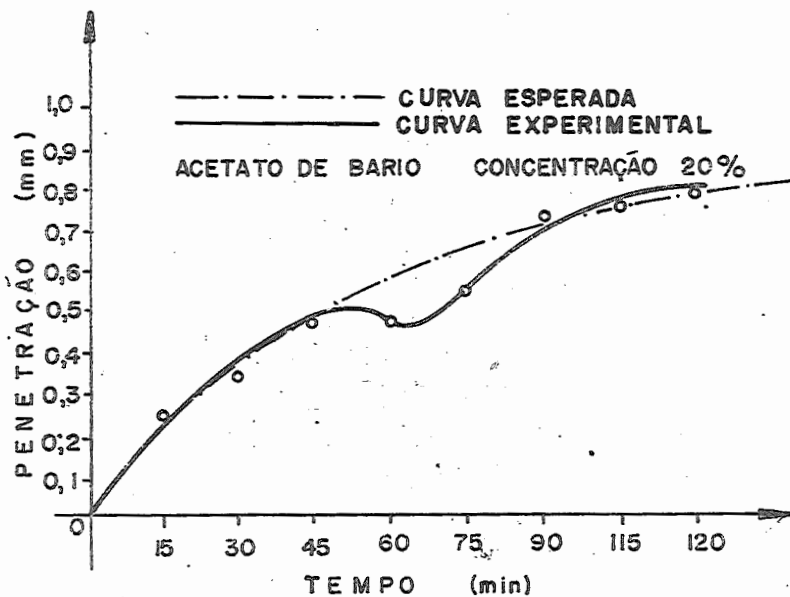
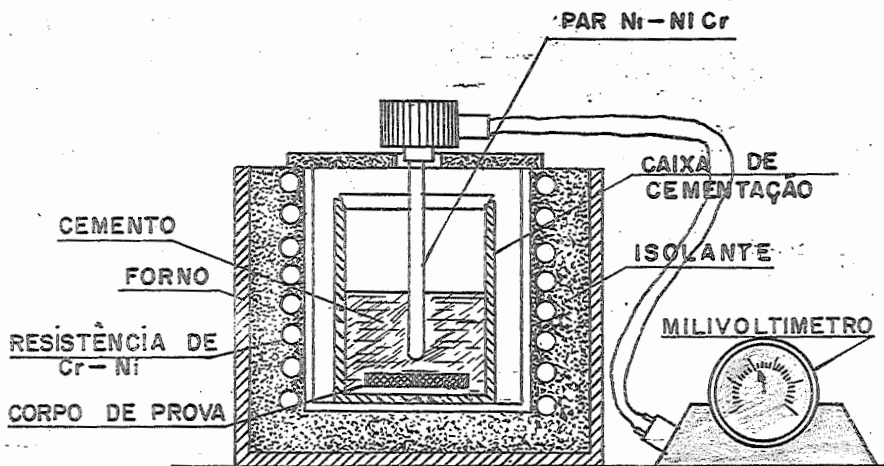


FIG. II



CARACTERÍSTICA DO FORNO  
 E DA CAIXA

POT. = 1,0 Kw  
 ESPAÇO ÚTIL = 715 cm<sup>3</sup>  
 VOLUME DA CAIXA = 340 cm<sup>3</sup>

FIG. III

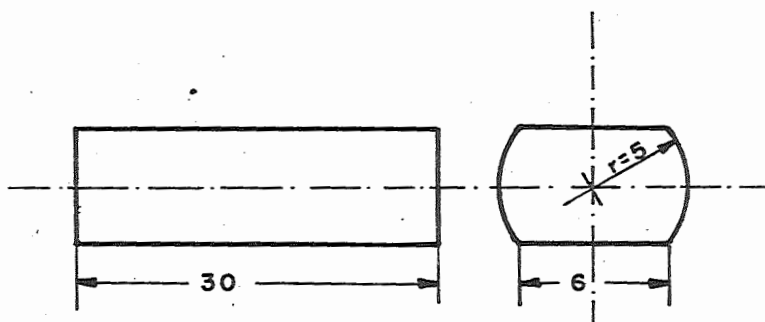


FIG. IV

$780 < \mu < 890$  (em. unidades Vickers)

Levando em conta as imperfeições de medida de temperatura e de estabilização da mesma, uma vez que em qualquer processo de difusão, a inconstância da temperatura influi desfavoravelmente<sup>(8)</sup> nos bons resultados da experiência, passou-se a um esquema sistemático de ensaio, utilizando-se outro equipamento e uma técnica mais aperfeiçoada.

### III - SISTEMATIZAÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS FINAIS

Pelos motivos já expostos, passou-se a um esquema sistemático de operações. O equipamento utilizado constou de:

a)-forno de resistência de Kanthal com pirômetro registrador automático. O espaço útil do forno é de  $0,125 \text{ m}^3$ ;

b)-caixas de cementação de chapa soldada, formato cúbico, volume igual a  $570 \text{ cm}^3$ ;

c)-esmeril "cut-off";

d)-máquina para ensaio de dureza;

e)-microscópio metalográfico equipado com ocular micrométrica.

Os corpos de prova, todos provenientes da mesma barra de aço SAE 1020, foram usinados no formato e dimensões já fixados na figura IV.

Os cimentos utilizados foram dos dois tipos, isto é, cimento-acetato e cimento-carbonato; ambos os casos estudados nas concentrações, 5, 10, 20, 30%.

Para um dado cimento e uma dada concentração, as caixas eram colocadas no forno, em número igual aos intervalos dos tempos de permanência fixados (o intervalo de tempo escolhido foi de 45 a 120 minutos de 15 em 15 minutos).

A temperatura foi de  $950^\circ\text{C}$  para todas as concentrações e cimentos, e devido às características do forno, manteve-se uniforme.

As experiências foram feitas com três corpos de prova para cada composição e cimento, e não se utilizou cimentos usados em outros ensaios.

Um dos corpos de prova era temperado diretamente em água, e a medida da penetração de carbono foi

ta nos três, após seccionamento, polimento, ataque com NITAL e exame ao microscópio, com aumento de 100x e com auxílio de ocular micrométrica.

As penetrações registradas foram a média de dez (10) medidas efetuadas girando-se o corpo de prova em torno de seu eixo longitudinal.

Para a medida da dureza dos temperados foi aplicada a carga de 5 kg na escala Vickers, tendo sido feitas cinco impressões em cada face plana do corpo de prova (Figura IV) totalizando assim 10 marcas de dureza, e a medida da diagonal da impressão feita ao microscópio com aumento de 50x e com ocular micrométrica na precisão de 0,01 mm.

Foram também realizados exames micrográficos com aumento de 400x (ataque de NITAL), em alguns corpos de prova, nada tendo sido encontrado de anormal, embora as durezas das amostras tratadas com acetato tivessem sido maiores que as das tratadas com carbonato.

Os resultados encontram-se tabelados com a seguinte distribuição: tabela III - cimento carbonato de bário; tabela IV - cimento acetato de bário. As curvas relativas às concentrações dos dois tipos de cimentos acham-se às figuras que se seguem.

Quanto às durezas foi feita uma breve análise estatística para conhecer as médias dos valores para os dois tipos de cimentos e foi constatada a

maior média para as peças tratadas com acetato de bário. Embora ainda sem explicação razoável este foi o fato experimental.

As tabelas seguintes - tabela VII e tabela VIII registram os valores médios de 10 impressões de dureza para cada corpo de prova e para cada concentração. (Os valores referem-se às amostras temperadas em água).

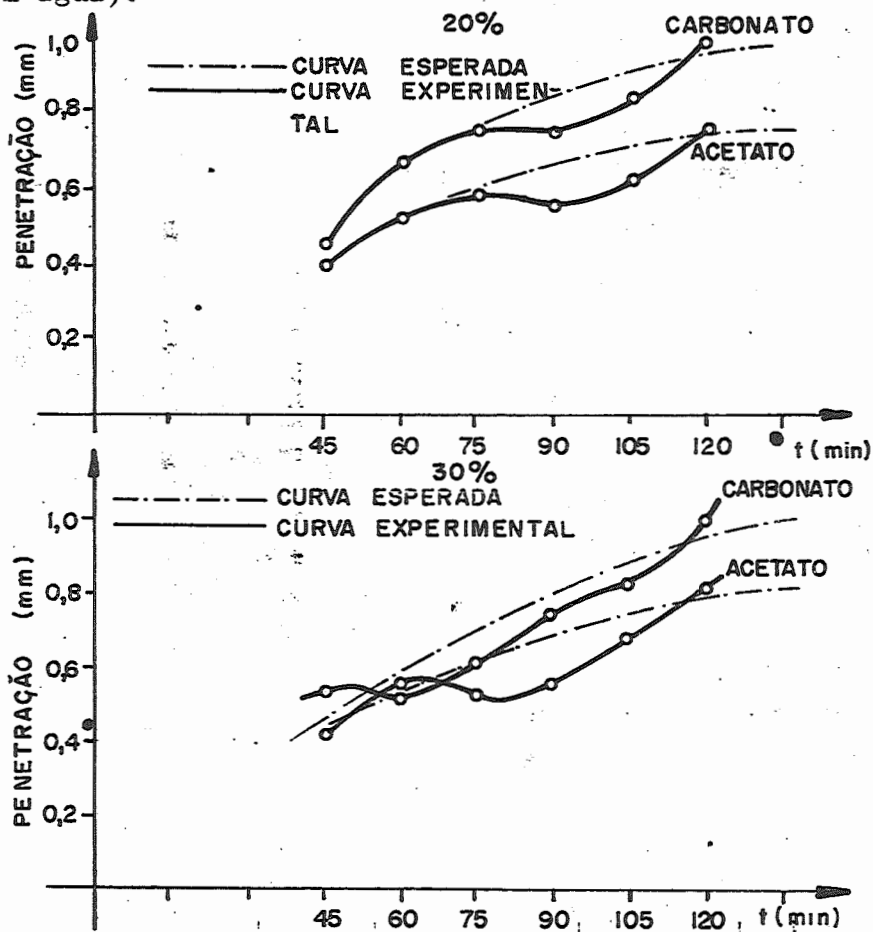


FIG. V

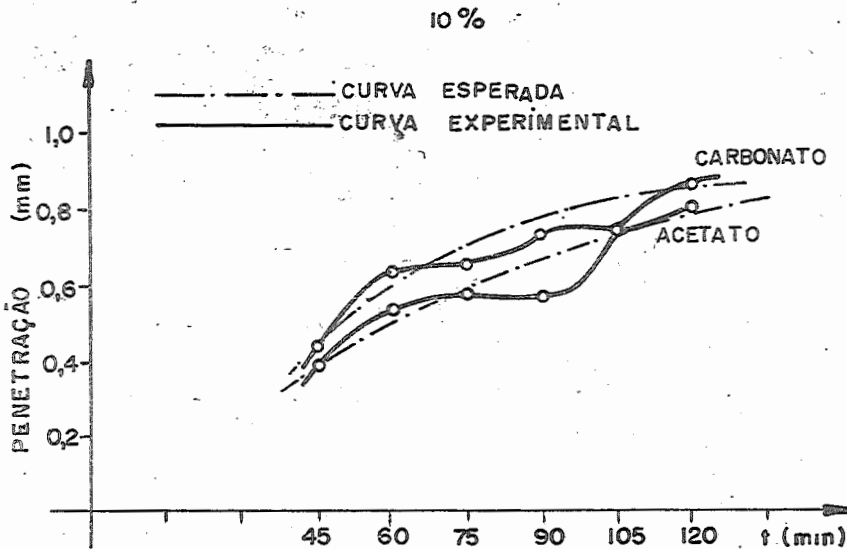
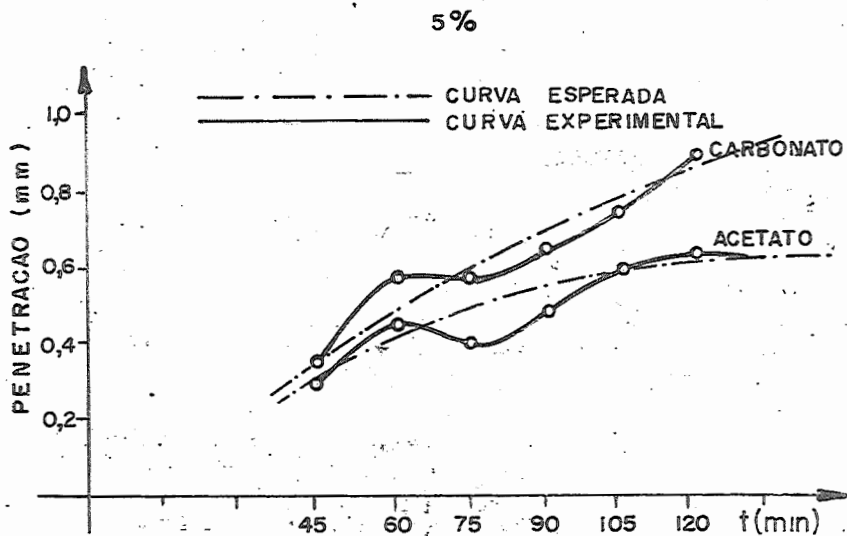


FIG. V



TABELA III  
CEMENTO-CARBONATO

tempo (min)	penetrações (mm)											
	concentrações											
	5%			10%			20%			30%		
45	0.333	0.366	0.333	0.450	0.385	0.370	0.465	0.432	0.432	0.590	0.499	0.432
60	0.561	0.561	0.594	0.555	0.666	0.667	0.699	0.666	0.696	0.466	0.500	0.555
75	0.528	0.594	0.594	0.633	0.573	0.765	0.765	0.797	0.733	0.599	0.566	0.632
90	0.666	0.666	0.693	0.765	0.666	0.732	0.799	0.666	0.798	0.733	0.765	0.732
105	0.726	0.726	0.726	0.766	0.600	0.799	0.733	0.865	0.931	0.732	0.832	0.866
120	0.858	0.924	0.891	0.888	0.765	0.865	1.033	1.000	0.970	1.000	0.899	1.032

TABELA IV  
CEMENTO ACETATO

tempo (min)	penetrações (mm)											
	concentrações											
	5%			10%			20%			30%		
45	0.396	0.231	0.264	0.333	0.433	0.430	0.378	0.383	0.433	0.366	0.366	0.466
60	0.561	0.396	0.396	0.499	0.532	0.599	0.544	0.499	0.530	0.500	0.566	0.533
75	0.396	0.429	0.363	0.555	0.555	0.600	0.610	0.500	0.633	0.499	0.500	0.555
90	0.429	0.580	0.429	0.499	0.599	0.555	0.567	0.534	0.567	0.599	0.632	0.500
105	0.627	0.528	0.594	0.732	0.732	0.732	0.732	0.570	0.610	0.533	0.675	0.766
120	0.627	0.627	0.627	0.765	0.765	0.888	0.798	0.765	0.765	0.766	0.765	0.866

TABELA V

30%

Tempo(min)	Dureza Vickers carga 5 kg	
	acetato	carbonato
45	689	593
60	689	689
75	689	593
90	689	593
105	689	516
120	689	593

TABELA VI

20%

Tempo(min)	Dureza Vickers carga 5 kg	
	acetato	carbonato
45	908	752
60	825	689
75	927	689
90	825	701
105	927	677
120	874	623

TABELA VII

10%

tempo(min)	Dureza Vickers carga 5 kg	
	acetato	carbonato
45	874	766
60	874	689
75	908	726
90	701	726
105	795	689
120	925	701

TABELA VIII

5%

tempo(min)	Dureza Vickers carga 5 kg	
	acetato	carbonato
45	825	841
60	841	701
75	752	677
90	874	677
105	795	677
120	795	677

Um resumo da análise estatística, aplicando a relação de Student revela com 95% de confiança:

(Cimento acetato) - Dureza Vickers

$$807.54 - 2.069 \frac{59.5}{\sqrt{24}} < \mu < 807.54 + 2.069 \frac{59.5}{\sqrt{24}}$$

ou

$$782 < \mu < 829$$

(cimento carbonato) - Dureza Vickers

$$677.29 - 2.069 \frac{67.5}{\sqrt{24}} < \mu < 677.29 + 2.069 \frac{67.5}{\sqrt{24}}$$

ou

$$648 < \mu < 706$$

Como se pode ver, o limite superior do intervalo de durezas do cimento-carbonato é menor que o limite inferior do cimento-acetato.

O exame micrográfico nada revelou de estranho, até com 1500x de aumento. O acetato de bário era um produto pré-análise de procedência inglesa. Os corpos de prova pertenceram todos à mesma barra de origem de aço SAE 1020. Aliás a micrografia realizada em amostras tratadas pelos dois cimentos, revelou - mais uniformidade na camada difundida no caso do acetato.

#### IV-ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi procedida uma análise de regressão sôbre os dados das tabelas III e IV, com o intuito de penetrar nos significados de certas interações.

A tabela IX engloba os resultados da análise da variância, detectando as variações existentes entre cimentos, entre tempos, entre concentrações, etc.

As tabelas que seguem resumem apenas os resultados da análise de regressão, mostrando as interpretações quando se opera com a análise de variância.

Cada tabela é referente a um determinado cimento, e para êste, refere-se a determinada concentração.

## TABELA IX

## ANÁLISE DE VARIANÇA

Causas de variação	soma dos quadrados	graus de liberdade.	quadrado médio	teste F	Interpretação
Entre sais de Ba	0.577600	1	0.577600	34.2952	altamente significat.
Entre concentrações	0.249372	3	0.083124	4.9355	" "
Entre tempos	2.678750	5	0.535750	31.8103	" "
Interação sais x concentrações	0.064711	3	0.021570	1.2807	não significativo
Interação sais x tempos	0.085953	5	0.017191	1.0207	" "
Interação sais x tempo x concentração	0.406111	15	0.027074	8.6075	significação duvidosa
Interação concentração x tempo	0.083218	15	0.055479	3.2941	altamente significat.
Entre repetições	0.016840	2	0.008420	1	insignificante
Erro (interações combinadas)	0.639993	38	0.016842		
Total	4.162555	143	-		

## T A B E L A X

## CEMENTO-ACETATO 5%

Causas de variação	graus de li berd.	Soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.064752	0.064752	3.3916	Pouco significat.
Regressão do 2º grau	1	0.000688048	0.000088048	< 1	(insignificante)
Regressão do 3º grau	1	0.00086242	0.00086242	< 1	(insignificante)
Regressão do 4º grau	1	0.0065423	0.0065423	< 1	(insignificante)
Regressão do 5º grau	1	0.00099206	0.00099206	< 1	(insignificante)
(Tratamentos)	(5)	0.073236828	-	-	
Devidos à repetição	2	0.011429	0.0057145	< 1	(insignificante)
Resto	10	0.190915 °	0.019092		
Total	.17	0.275581			



## T A B E L A X I

## CEMENTO-ACETATO 10%

Causas de variação	graus de liberd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.095313	0.095313	4.1949*	
Regressão do 2º grau	1	0.00084233	0.00084233	< 1	(insignific.)
Regressão do 3º grau	1	0.0034497	0.0034497	< 1	(insignific.)
Regressão do 4º grau	1	0.0051030	0.0051030	< 1	(insignific.)
Regressão do 5º grau	1	0.0021031	0.0021031	< 1	(insignific.)
(Tratamentos)	(5)	(0.106811)	-		
Devidos à repetição	2	0.014827	0.007414	< 1	(insignific.)
Resto	10	0.227209	0.022721		
Total	17	0.348847			

T A B E L A X I I

CEMENTO - ACETATO 20%

Causas de variação	graus de li berd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
regressão do 1º grau	1	0.0693945	0.069394	4.0175*	
regressão do 2º grau	1	0.0003086	0.000309	< 1	insignificante
regressão do 3º grau	1	0.0079867	0.007987	< 1	insignificante
regressão do 4º grau	1	0.0000438	0.000044	< 1	insignificante
regressão do 5º grau	1	0.0007578	0.000758	< 1	insignificante
(Tratamentos)	(5)	(0.0784914)			
Devidos à repetição	2	0.012974	0.064870	3.7556	
Resto	10	0.172728	0.017273		
Total	17	0.264193			

T A B E L A   X I I I  
 CEMENTO-ACETATO   30%

causas de variação	graus de li berd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.0815332	0.081533	3.0355	duvidoso
Regressão do 2º grau	1	0.0042714	0.004271	< 1	insignificante
Regressão do 3º grau	1	0.0063487	0.006349	< 1	insignificante
Regressão do 4º grau	1	0.0027009	0.002701	< 1	insignificante
Regressão do 5º grau	1	0.0000287	0.000029	< 1	insignificante
(Tratamentos)	(5)	0.0948829			
Devidos à repetição	2	0.025661	0.012330	< 1	insignificante
Resto	10	0.268596	0.026860		
Total	17	0.388140			

T A B E L A      X   I   V  
 CEMENTO - CARBONATO 5%

Causas de variação	graus de li berd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.1555714	0.155571	4.5760	
Regressão do 2º grau	1	0.0001467	0.000147	< 1	insignificante
Regressão do 3º grau	1	0.0086112	0.008611	< 1	insignificante
Regressão do 4º grau	1	0.0008803	0.000880	< 1	insignificante
Regressão do 5º grau	1	0.0025843	0.002584	< 1	insignificante
(Tratamentos)	(5)	(0.1677939)			
Devidos à repetição	2	0.0029190	0.001460	< 1	
Resto	10	0.339965	0.033997		
Total	17	0.5106780			

T A B E L A    X V E  
 CEMENTO - CARBONATO 10%

Causas de variação	graus de liberd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.0912969	0.091297	3.5654*	
Regressão do 2º grau	1	0.0051543	0.005154	< 1	não signific.
Regressão do 3º grau	1	0.0090738	0.009074	< 1	não signific.
Regressão do 4º grau	1	0.0001120	0.000112	< 1	não signific.
Regressão do 5º grau	1	0.0014863	0.001486	< 1	não signific.
(Tratamentos)	(5)	(0.1071233)			
Devido à repetição	2	0.026463	0.013232	< 1	não signific.
Resto	10	0.256058	0.025606		
Total	17	0.389644			

T A B E L A      X V I  
 CEMENTO-CARBONATO    20%

Causas de variação	graus de li berd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão do 1º grau	1	0.1506144	0.150614	4.0032*	
Regressão do 2º grau	1	0.0017738	0.001774	< 1	não signific.
Regressão do 3º grau	1	0.0168587	0.016859	< 1	não signific.
Regressão do 4º grau	1	0.0003571	0.000357	< 1	não signific.
Regressão do 5º grau	1	0.0004374	0.000437	< 1	não signific.
(Tratamentos)	(5)	(0.1700414)	-		
Devido à repetição	2	0.001497	0.000748	< 1	não signific.
Resto	10	0.376234	0.037623		
Total	17	0.547772			

T A B E L A X V I I

CEMENTO - CARBONATO 30%

Causas de variação	graus de li berd.	soma dos quadrados	quadrado médio	Teste F	Interpretação
Regressão de 1º grau	1	0.1654344	0.165434	4.2911*	
Regressão de 2º	1	0.0064312	0.006431	< 1	não signific.
Regressão de 3º	1	0.0006689	0.000669	< 1	não signific.
Regressão de 4º	1	0.0016818	0.001682	< 1	não signific.
Regressão de 5º	1	0.0006191	0.000619	< 1	não signific.
(Tratamentos)	(5)	0.1748354			
Devido à repetição	2	0.003081	0.001540	< 1	não signific.
Resto	10	0.385532	0.038553		
Total	17	0.563448			

1  
8  
1

## V - CONCLUSÕES

Pelos resultados vê-se que as maiores significâncias são para as regressões do 1º grau. Entretanto não se pode admitir como finais estas conclusões, uma vez que o número de dados fornecidos para a análise<sup>(3)</sup>, não foi suficiente. Por outro lado, nota-se nas tabelas III e IV uma persistência grande de variação no intervalo de tempo compreendido entre 75 e 105 min (observa-se bem nas curvas das Figuras V e VI das experiências sistemáticas, como também se nota na curva da Figura II obtida por pontos na experiência preliminar).

É possível aceitar a idéia da curva penetração-tempo ser uma reta para condições muito especiais e para metais não ferrosos<sup>(9)</sup>; porém para o caso de aços será necessário estudar o fenômeno melhor<sup>(11)</sup>.

Em trabalho que já está em andamento estão sendo levantados novos pontos, e serão feitas observações no intervalo 75-105 min de 5 em 5 minutos.

Também está se procurando uma solução termodinâmica para se explicar o caso da curva penetração-tempo não obedecer a expressão geral decorrente, isto é  $x = k\sqrt{t_0}$  (11).



## VI - BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lima Pereira, R. - Curso de Tratamentos Térmicos dos Metais - EESC-USP, 1963.
- 2.- Smet, Gérard - La pratique des Traitement Termiques des métaux industriels.
- 3.- Silva Leme, R.A. - Curso de Estatística II - EP-USP, 1958
- 4.- Cottrell, A.H. - Theoretical Structural Metallurgy - London, 1953.
- 5.- Dekker, A.J.- Solid State Physics - Prentice Hall 1962.
- 6.- Lakhtin, Y. - Engineering Physical Metallurgy - Foreign Languages Publishing House-Moscou.
- 7.- Zakharov, B - Heat Treatment of Metals - Foreign Languages Publishing House-Moscou.
- 8.- Izekor, V.Irar - The Physics of Metals and Metallography, vol.14, nº 2 - 1962
- 9.- Ritkovski, M.L. - The Physics of Metals and Metallography, vol.12, nº 2, 1961.
- 10.- Duarte, L.R. - Influência do Catalizador na Curva de Boudouard - EESC-USP, 1960.

11.- Duarte, L.R. - Difusão nos Sólidos (Aulas de Seminário, em publicação).EESC