

Caracterização Metalográfica da Camada Branca de Aços Nitretados

Toth, H. J.⁽¹⁾; Leal Neto, R. M.⁽²⁾; Vatavuk, J.⁽³⁾

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Departamento de Engenharia de Materiais

Caixa Postal 11049-CEP 05422-970-São Paulo-SP-Brasil

FAX: **55(011)3816-9370

(1) hjakstas@hotmail.com, (2) lealneto@net.ipen.br, (3) janvatavuk@uol.com.br

Resumo:

Dependendo da microestrutura na camada de compostos (ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N ou ϵ -Fe₂₋₃N + γ -Fe₄N) de aços nitretados, diferentes propriedades superficiais são obtidas, sendo, por este motivo, importante a sua caracterização. Neste sentido, a metalografia óptica tem sido bastante útil por ser uma técnica expedita, de baixo custo e relativa simplicidade. Sendo assim, este artigo apresenta um estudo experimental das técnicas de metalografia óptica aplicadas na caracterização microestrutural da camada de compostos de aços-carbono nitretados. Os melhores resultados foram obtidos, utilizando os seguintes reagentes de ataque: Solução Meyer-Eichholtz, reagente de Villela, reagente de Oberhoffer e solução Sulfato-Cloreto.

Palavras-chave; aço-carbono nitretado, nitretação, camada branca, camada de compostos, metalografia.

Abstract:

The microstructural characterization of the compound layer of nitrided steels is very important because surface properties are very dependent on its microstructure (ϵ -Fe₂₋₃N, γ -Fe₄N or ϵ -Fe₂₋₃N + γ -Fe₄N). Therefore, the optical metallography has been quite useful for being a low cost and expeditious technique. This paper presents an experimental study of the the optical metallography techniques applied in the microstrutural characterization of the compound layer of nitrided carbon-steels. The best results were obtained, using the following etching reagents: Meyer-Eichholtz solution, Oberhoffer's reagent, Villela's reagent and Sulfate-Chloride solution.

Key-words: Nitrided carbon-steels, nitriding, white layer, compound layer, metallography.

Introdução:

A nitretação é um processo de tratamento termoquímico amplamente utilizado na indústria por possibilitar melhorias nas propriedades superficiais, tais como resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão (exceto aços inoxidáveis), de aços-carbono e aços ligados. No aço-carbono, por exemplo, estas propriedades são obtidas quando há na sua superfície uma camada denominada camada de compostos ou camada branca, juntamente com uma segunda camada, logo abaixo daquela, denominada zona de difusão [1].

A camada de compostos pode ser constituída de nitretos do tipo γ' -Fe₄N (estrutura cúbica de face centrada) ou nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N (estrutura hexagonal compacta) ou uma mistura das duas fase de nitretos, sendo que a primeira subcamada, junto a superfície, é constituída da fase ϵ -Fe₂₋₃N e a segunda subcamada constituída de fase γ' -Fe₄N [1]. A zona de difusão é constituída de uma solução sólida intersticial de nitrogênio em ferrita acompanhada de nitretos de ferro γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂ (estrutura tetragonal de corpo centrado) e outros tipos de nitretos para o caso dos aços ligados [3].

A seleção de uma estrutura da camada de compostos de um aço nitretado para ser empregado à um determinado serviço é de considerável importância, já que dependendo do tipo da camada, diferentes propriedades superficiais são obtidas [2,4,5].

Segundo a literatura, a fragilidade da camada de compostos é atribuída à não homogeneidade desta em relação aos tipos de nitretos (ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N), devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica e a fraca ligação na interface entre as fases. No entanto, a camada de compostos de estrutura homogênea, ou seja que consiste apenas de uma fase ou outra (ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N), produz propriedades geralmente superiores àquelas de dupla fase [1,2].

A camada de compostos de fase ϵ -Fe₂₋₃N tem maior resistência ao desgaste, em razão de sua alta dureza, e à corrosão em relação a camada de fase γ' -Fe₄N. Entretanto, apresenta um comportamento frágil quando sujeita à cargas de impacto ou à altas tensões localizadas. Por outro lado, apesar da camada de fase γ' possuir certas propriedades inferiores à fase ϵ , esta é mais dúctil, sendo portanto o tipo de camada nitretada mais apropriada em aplicações onde se requer resistência ao impacto e à fadiga, juntamente com uma boa resistência ao desgaste [1,2].

Os processos de nitretação mais comuns na indústria são a nitretação a gás, nitretação em banho de sais e a nitretação por plasma [1]. Nos processos de nitretação a gás e por plasma é possível formar diferentes tipos de camadas nitretadas, variando parâmetros tais como:

temperatura e tempo de tratamento, composição gasosa e composição do aço a ser nitretado [1,6-8].

A nitretação a gás de amônia (NH_3) produz uma camada de compostos contendo uma mistura de ambos os nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Com a introdução de carbono no meio nitretante, através da utilização de uma mistura gasosa contendo $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, $\text{NH}_3 +$ gás exotérmico ou $\text{NH}_3 +$ gás endotérmico, a formação de uma camada de compostos predominantemente de fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ é obtida [1,7,8].

Na nitretação por plasma, o gás de processamento é geralmente uma mistura de nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e, em alguns casos, pequenas quantidades de metano (CH_4). Numa mistura de gases $\text{N}_2 + \text{H}_2$ contendo baixa proporção de nitrogênio (1-5% N_2), a formação da camada de compostos pode ser totalmente suprimida. Para uma atmosfera contendo uma proporção de nitrogênio (15-30% N_2) e nenhum potencial de carbono, uma camada de compostos monofásica $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ é produzida. Na utilização de uma atmosfera de tratamento com alta concentração de nitrogênio (60-70% N_2) e uma baixa concentração de metano (1-3% CH_4), a camada de compostos será constituída por uma única fase de nitretos do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ [1,6,7].

A nitretação em banho de sais produz uma camada de compostos monofásica $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, devido ao alto potencial de carbono e nitrogênio presentes no banho de cianatos e cianetos [1,9].

O conhecimento da composição de nitretos da camada, bem como a sua distribuição é necessário para que se possa correlacionar parâmetros do processo de nitretação com as propriedades e desempenho da camada nitretada. Neste contexto, a análise metalográfica por microscopia óptica de aços nitretados é de fundamental importância na indústria, pois é um método rápido e eficaz na avaliação dos parâmetros dos processos de nitretação e da nitretabilidade de diferentes aços, tendo em vista principalmente o tipo e espessura da camada de compostos.

O reagente de ataque metalográfico de aços nitretados mais comumente utilizado é o Nital 2%. Esta solução de ataque revela claramente a camada de compostos como um todo, cuja aparência deu origem ao termo camada branca [10-12].

Mridha e Jack [11] avaliaram um certo número de reagentes de ataque metalográfico, cujo objetivo foi o de estabelecer uma técnica simples para distinguir as diferentes fases da camada de compostos. Observou-se que para o ferro puro nitretado, os melhores reagentes para este propósito são o Picral, que ataca o contorno das fases nitretadas; o reagente de Villela, que

ataca o contorno da fase ϵ -Fe_{2,3}N e tingem de marrom a fase γ '-Fe₄N; a solução Sulfato-Cloreto, que tingem somente a fase nitretada ϵ -Fe_{2,3}N; e o reagente de Oberhoffer, que dissolve a fase nitretada ϵ -Fe_{2,3}N em poucos segundos.

Um técnica de ataque duplo, realizado por Sprissler [12], utilizando inicialmente o reagente Nital seguido pela solução Meyer-Eichholtz, pôde revelar claramente as duas fases de nitretos ϵ -Fe_{2,3}N e γ '-Fe₄N da camada de compostos de aços nitretados por diferentes processos de nitretação.

Uma vez que são poucos trabalhos na literatura voltados a uma investigação comparativa dos reagentes metalográficos, o presente trabalho tem como objetivo o estudo sistemático das técnicas de ataque, empregadas em metalografia óptica, visando a caracterização e identificação das diferentes fases da camada de compostos de aços-carbono nitretados.

Materiais e Métodos:

Neste trabalho foram utilizados os aços-carbono SAE 1012 e SAE 1045 na forma de chapas laminadas a quente com espessura de aproximadamente 30 mm e 45 mm, respectivamente. Estes materiais foram recozidos a 1150°C num patamar de 45 minutos com o intuito de igualar o seu estado metalúrgico.

As chapas de aço foram previamente preparadas para os tratamentos de nitretação que consistiu no corte de amostras de 50mm x 50mm, retífica e lixamento da superfície até lixa grana 600. As amostras assim obtidas foram nitretadas na empresa de tratamentos térmicos Brasimet, utilizando-se uma amostra de cada aço para cada processo de nitretação, a gás, em banho de sais e por plasma. Os principais parâmetros destes processos estão apresentados na tabela I.

Tabela I - Parâmetros dos Processos de Nitretação Empregados neste Trabalho.

Nitretação a Gás (Deganit)					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Gás (m ³ /h)		
			NH ₃	N ₂	CO ₂
I	570	4	4,35	4,5	0,3
II	570	2	4,35	4,5	0,6
Nitretação em Banho de Sais (Tenifer)					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Banho (%)		
			Cianetos	Cianatos	Fe
I	570	2	3,7	35,0	0,018
Nitretação por Plasma Pulsado					
Fase	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Composição do Gás (l/h)		
			N ₂	H ₂	CH ₄
I	550	10	30	30	-

Para análise metalográfica, as amostras sofreram uma preparação prévia, cujo procedimento consistiu em fixar uma superfície ferrosa, intermediada por papel de alumínio, junto às faces nitretadas. Deste modo, pôde-se evitar o abaulamento excessivo das bordas da camada nitretada durante as etapas subsequentes de preparação.

A preparação metalográfica envolveu de embutimento em baquelite, lixamento com lixas de SiC, na sequência 220, 320, 400 e 600 e polimento em pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm.

Após o polimento as amostras foram atacadas com os reagentes; Nital, Nital + Solução Meyer-Eichholtz, Picral, Reagente de Villela, Reagente de Oberhoffer, Solução Sulfato Cloreto. As composições de cada reagente e as condições de ataque estão apresentadas na tabela II.

Tabela II – Lista de Reagentes de Ataque Metalográfico para Aços Nitretados e as suas Condições de Uso.

<i>Reagentes</i>	<i>Condições de Uso</i>	<i>Refs.</i>
Nital: 2 ml. de ácido nítrico; 98 ml. de álcool etílico.	2 – 8 seg. Temperatura ambiente	[11]
Solução Meyer-Eichholtz: 100 ml de HCl; 1000 ml de metanol; 60 g. cloreto cúprico; 60 g. cloreto férrico. Esta solução deve ser diluída com metanol 1:10.	10 seg. Temperatura ambiente	[12]
Picral : 4 g. de ácido pícrico; 100 ml de álcool etílico	2 min. Temperatura ambiente	[11]
Reagente de Villela: 1 g. de ácido pícrico; 5 ml de HCl; 100 ml de álcool etílico.	8 seg. Temperatura ambiente	[11]
Reagente de Oberhoffer: 1 g. cloreto cúprico; 30 g. de cloreto férrico; 0,5 g. de cloreto estano; 50 ml de HCl; 500 ml de água destilada; 500 ml de álcool etílico.	2-5 seg. Temperatura ambiente	[11]
Solução Sulfato-Cloreto: 1,25g. de sulfato de cobre; 2,5 g. de cloreto cúprico; 2 ml de HCl; 10 g. de cloreto de magnésio; 100 ml de água destilada; (a partir de então) diluir a solução com álcool etílico até um volume total de 1.000 ml.	20 seg. Temperatura ambiente	[11]

Para cada reagente de ataque, foram utilizadas 6 amostras, agrupadas de acordo com os dois tipos de aço e com os tipos de nitretação empregados, totalizando 36 amostras.

Resultados e discussões:

As microestruturas dos aços SAE 1012 e SAE 1045 resultantes dos tratamentos de nitretação a gás, em banho de sais e por plasma, reveladas por diferentes reagentes de ataque, encontram-se nas figuras de 1 a 6. Deve-se observar que de uma maneira geral, todas as

amostras apresentaram na região mais externa a presença da camada de compostos seguida de uma zona de difusão em direção ao núcleo do material. Pode-se reparar também, que a espessura da camada de compostos das amostras nitretadas em banho de sais e por plasma é menor do que a espessura da camada de compostos das amostras nitretadas a gás.

A seguir procede-se a uma avaliação de quais reagentes foram os mais efetivos quanto à caracterização e identificação das diferentes fases da camada de compostos.

A princípio, o reagente Nital 2% (fig.1) realça ligeiramente a fase γ -Fe₄N da camada de compostos, possibilitando uma sutil diferenciação desta com a fase de nitreto ϵ -Fe₂₋₃N. No entanto, quando este ataque é prosseguido pela solução Meyer-Eichholtz, as fases da camada de compostos ficam claramente evidenciadas, conforme ilustra a figura 2. O resultado obtido por esta técnica neste trabalho está muito semelhante àquele observado por Sprissler [12]. Vale a pena mencionar que, para distinguir a fase ϵ -Fe₂₋₃N da fase γ -Fe₄N, a solução Meyer-Eichholtz pode ser utilizada como o único reagente no procedimento de ataque, contudo, a matriz perlítica e a interface camada de compostos/matriz ganham menos contraste.

Para as outras técnicas de ataque, utilizando os reagentes Picral (fig.3), Villela (fig.4), Oberhoffer (fig.5) e a solução Sulfato-Cloreto (fig.6), as fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ -Fe₄N ficam também distintas uma da outra, porém cada reagente tem a sua característica de ataque, tanto na camada nitretada, quanto na matriz. O reagente Picral ataca somente os contornos das fases nitretadas, ao passo que para os demais reagentes, a fase ϵ -Fe₂₋₃N é atacada, principalmente nas regiões mais próximas à superfície, e a fase γ -Fe₄N é tingida de marrom claro. Estes resultados não estão totalmente de acordo com os observados por Mridha e Jack [11], principalmente no que diz respeito as características de ataque da solução Sulfato-Cloreto e do reagente de Oberhoffer. Além disso, o tempo de ataque do reagente Picral, utilizado neste trabalho, necessário para revelar as duas fases de nitretos, foi o dobro do tempo sugerido por aqueles autores, ou seja, 2 minutos ao invés de 1 minuto.

Mediante a análise das figuras de 1 a 6, nota-se que os reagentes de Villela, de Oberhoffer e as soluções Sulfato-Cloreto e Meyer-Eichholtz, se apresentaram como os mais eficazes na caracterização e identificação das fases ϵ -Fe₂₋₃N e γ -Fe₄N da camada de compostos de aços-carbono nitretados. Além disso, o reagente de Villela e a solução Meyer-Eichholtz são os reagentes que revelam com maior nitidez a presença de nitretos α '-Fe₁₆N₂ e γ -Fe₄N na zona de difusão.

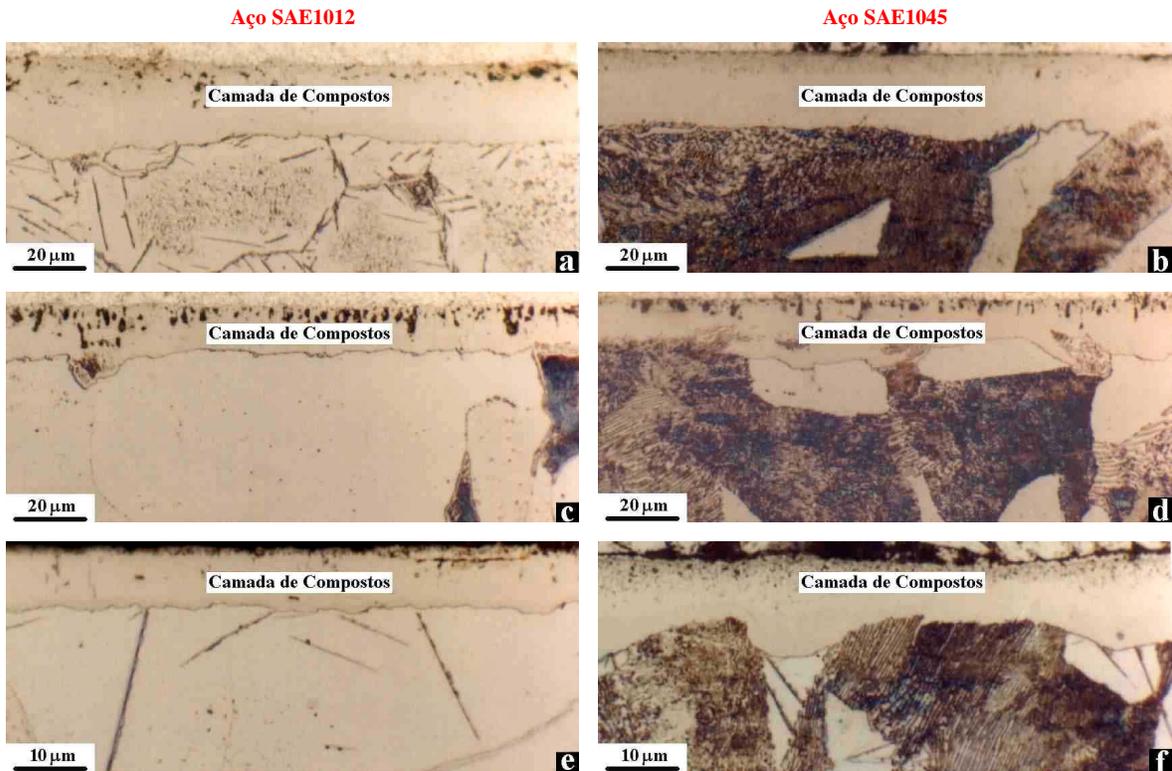


Figura 1 - Amostras atacadas com o reagente Nital 2%. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

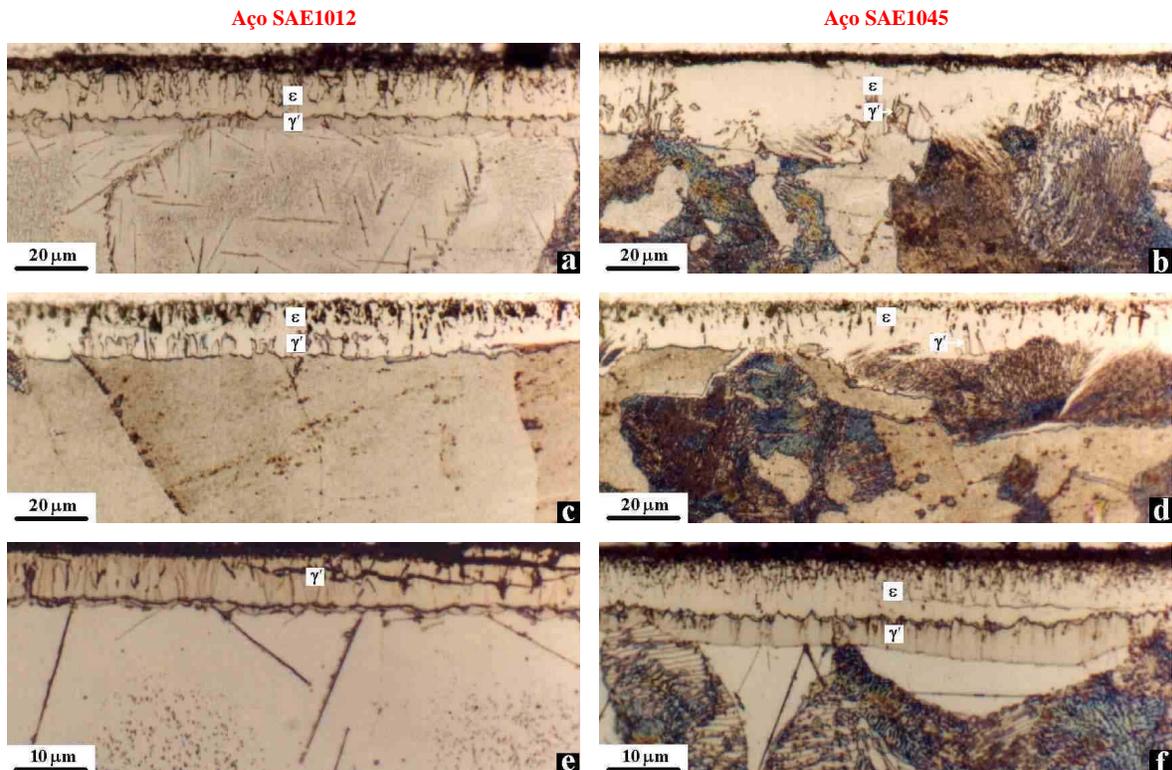


Figura 2 - Amostras atacadas com o reagente Nital 2% + Solução Meyer Eichholtz. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

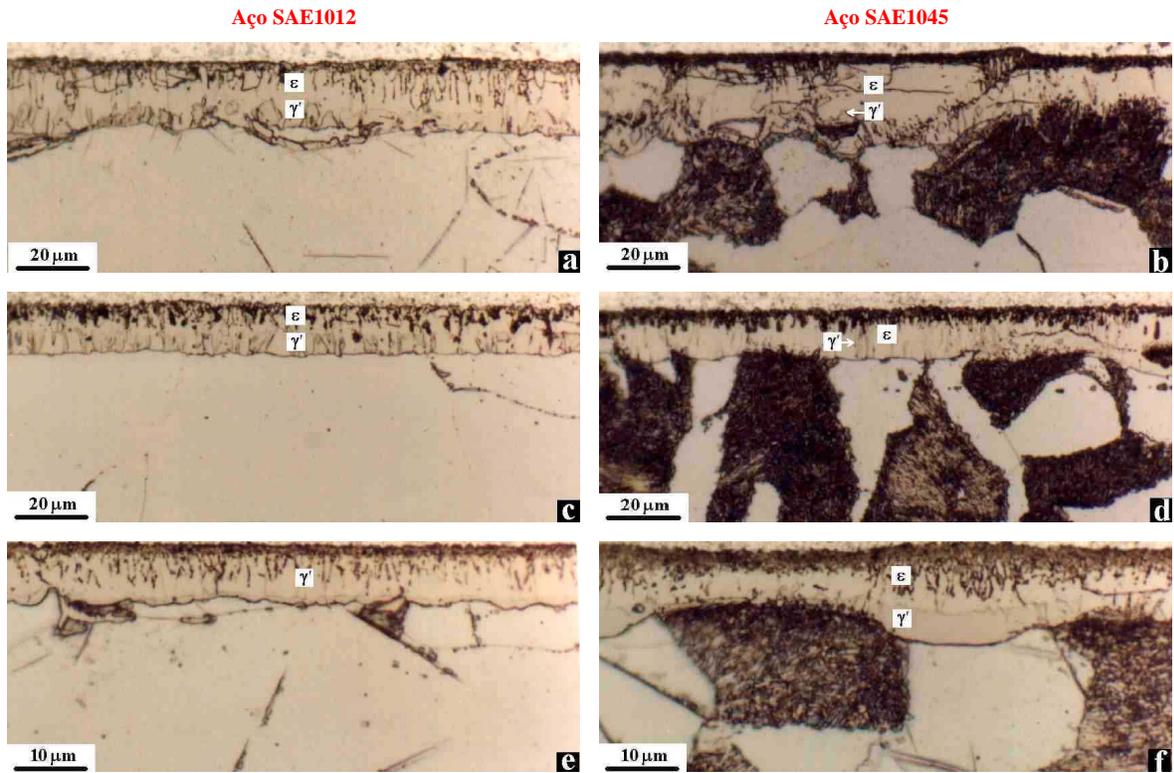


Figura 3 - Amostras atacadas com o reagente Picral. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

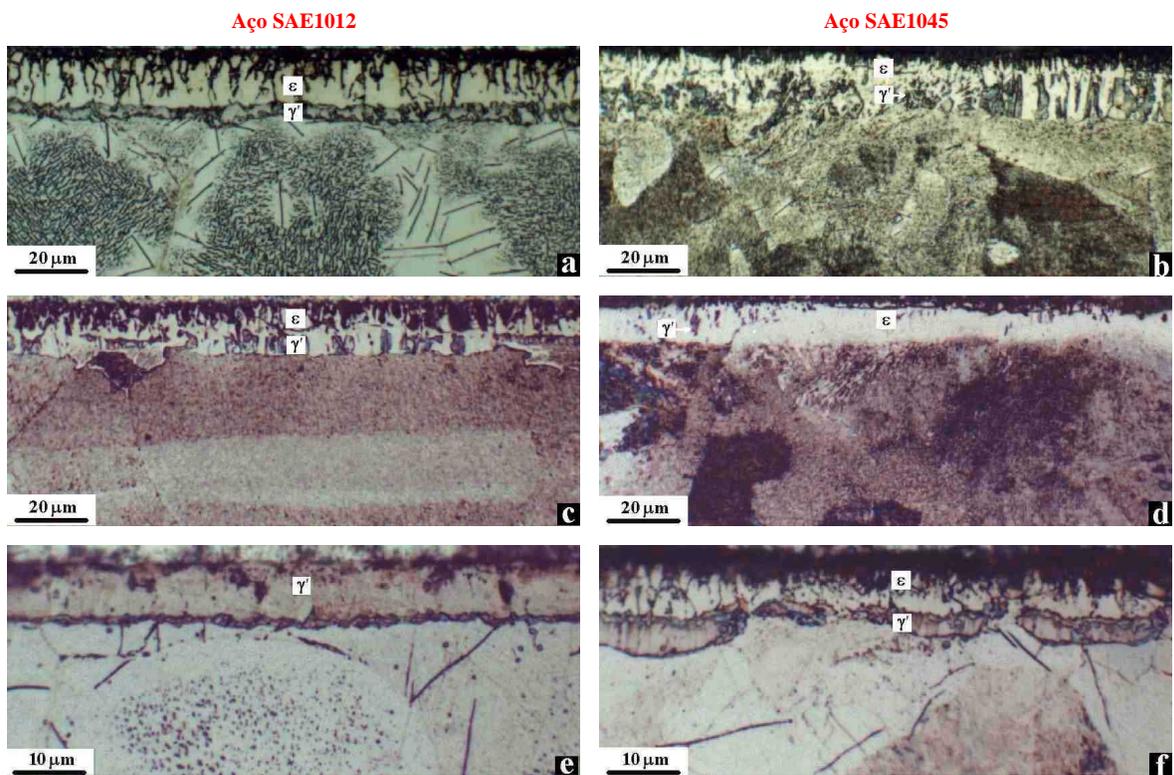


Figura 4 - Amostras atacadas com o reagente de Villela. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

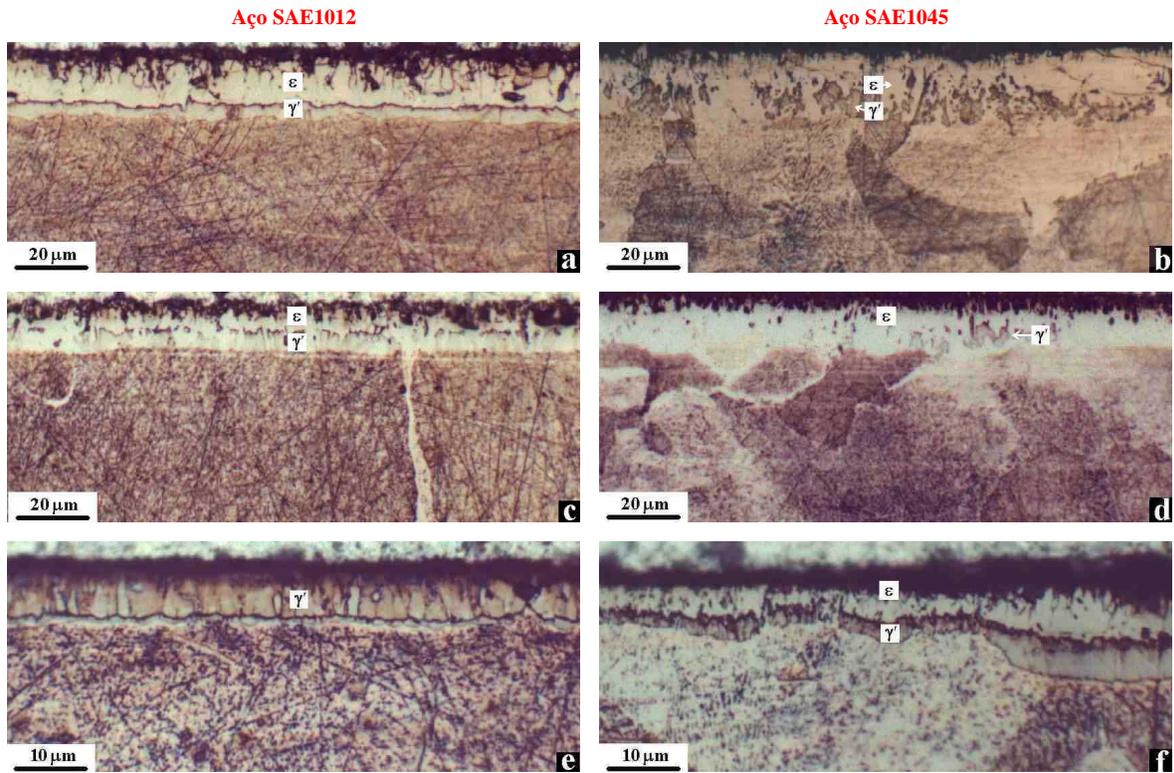


Figura 5 - Amostras atacadas com o reagente de Oberhoffer. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

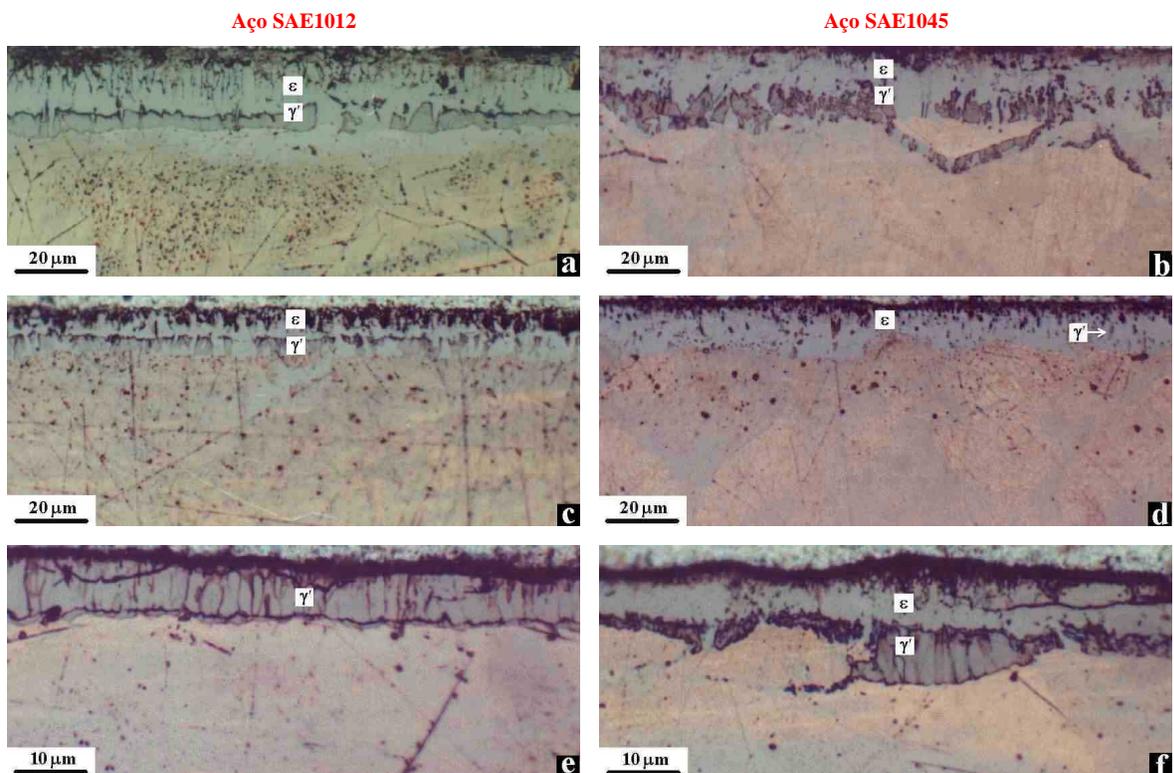


Figura 6 - Amostras atacadas com a Solução de Sulfato-Cloreto. a) e b) Nitretadas a Gás , c) e d) Nitretadas em Banho de Sais, e) e f) Nitretadas por Plasma.

Com relação a microestrutura da camada de compostos, observa-se, através da análise das micrografias, diferenças significativas entre os dois aços e, principalmente, entre os três processos de nitretação utilizados.

A camada de compostos das amostras nitretadas a gás, de ambos os aços (ver figura 2-a e b) a 6-a) e b)), apresentou-se como bifásica, ou seja constituída de nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N e γ -Fe₄N. Todavia, comparando a camada de compostos do aço SAE1012 com a do aço SAE1045, nota-se que a primeira possui uma distribuição de nitretos do tipo γ -Fe₄N mais uniforme, adjacente à matriz ferrítica.

Pode-se observar, nas figuras de 2-d a 6-d, que a camada de compostos do aço SAE1045 nitretado em banho de sais é constituída, em sua ampla maioria, da fase ϵ -Fe₂₋₃N, tendo, no entanto, alguns traços da fase γ -Fe₄N. Já para os aços SAE1012 (ver figuras 2-c a 6-c), submetidos ao mesmo tratamento, a fase γ -Fe₄N está mais presente, apesar da fase ϵ -Fe₂₋₃N estar, também neste aço, em maior quantidade.

As micrografias dos aços SAE1012 e SAE1045 nitretados por plasma, estão apresentadas nas figuras de 1-e a 6-e e de 1-f a 6-f, respectivamente. Observa-se que a camada de compostos do aço SAE1012 é constituída somente de nitretos do tipo γ -Fe₄N. No aço SAE 1045, a presença das duas fases de nitretos na camada de compostos é evidente, destacando principalmente a precipitação preferencial da fase γ -Fe₄N nos grãos de ferrita.

Com as observações relatadas acima, pode-se concluir que, não só o carbono presente no meio nitretante (no caso da nitretação em banho de sais e a gás, utilizados neste trabalho), mas também o carbono contido no próprio aço, favorece a formação dos nitretos do tipo ϵ -Fe₂₋₃N na camada de compostos. Segundo a literatura [1,13], esta é a única fase da camada de compostos que dissolve com maior facilidade o carbono.

Vale salientar que para ambos os aços nitretados em banho de sais, a camada de compostos apresenta uma região de elevada porosidade junto a superfície. Já para os demais processos de nitretação, a gás e por plasma, a camada de compostos apresentou uma pequena quantidade de poros. Segundo Li e Manory [14], a formação de poros durante os processos de nitretação a gás e por plasma é causada pela substituição parcial de átomos de nitrogênio por átomos de carbono nos interstícios do reticulado hexagonal compacto do nitreto de fase ϵ -Fe₂₋₃N. Os átomos de nitrogênio expulsos do reticulado migram para as regiões de menores energias, tais como contornos de grão, onde as vacâncias são abundantes. O acúmulo dos átomos de nitrogênio nos contornos de grão propicia a formação de nitrogênio molecular (N₂), desenvolvendo bolhas de gás ou microporos, auxiliados pela alta pressão parcial de

nitrogênio em equilíbrio com a fase ϵ -Fe_{2,3}N. Na nitretação em banho de sais, a formação de poros na camada de compostos é atribuída à presença de um sal complexo Na₄[Fe(CN)₆], que por sua vez é resultado da contaminação de ferro (Fe) no banho de cianetos e cianatos [15].

As zonas de difusão das amostras nitretadas pelos tratamentos de nitretação a gás e por plasma apresentam as mesmas características. Verifica-se nesta região (sugestão: ver figs. 2 e 4) a precipitação de nitretos intragranulares γ '-Fe₄N, que possui morfologia em forma acicular e α '-Fe₁₆N₂, que possui morfologia em forma de plaqueta. Para os aços nitretados em banho de sais, a zona de difusão não apresenta a existência de nitretos intragranulares, levando a supor que esta seja constituída somente de nitrogênio em solução sólida intersticial na ferrita. Este fato deve ser consequência da alta taxa de resfriamento ocorrida após o tratamento de nitretação, que suprimiu a precipitação de nitretos.

Comentários finais:

Todos os reagentes de ataque utilizados neste trabalho, exceto Nital 2%, revelaram claramente as fases ϵ -Fe_{2,3}N e γ '-Fe₄N da camada de compostos de aços-carbono nitretados.

A tabela III apresenta uma avaliação dos reagentes de ataque metalográfico quanto à revelação das duas fases de nitretos da camada de compostos bem como dos nitretos da zona de difusão.

Caso a caracterização microestrutural como um todo (matriz + camada nitretada) de aços-carbono nitretados seja solicitada, o procedimento metalográfico mais recomendado é o ataque utilizando o reagente de Villela e o ataque utilizando o reagente Nital 2% prosseguido pela solução Meyer-Eichholtz, pois ambos foram mais efetivos nos casos aqui estudados.

Tabela III - Avaliação dos Reagentes de Ataque Utilizados Neste Trabalho.

Reagentes	Contraste ϵ -Fe _{2,3} N/ γ '-Fe ₄ N	Revelação de Nitretos da Zona de Difusão
Nital 2%	X	XXX
Nital 2% + Meyer-Eichholtz	XXXX	XXXX
Pical	XX	XXX
Villela	XXXX	XXXX
Oberhoffer	XXXX	X
Sulfato-Cloreto	XXXX	XX
Ótimo	XXXX	Bom XXX
		Regular XX
		Ruim X

Agradecimentos:

Agradecemos ao Prof. Antonio S. Magnabosco e Margarete C. Moreira da Escola de Engenharia Mauá, pelo fornecimento do material, e à Paulo S. Freitas da empresa Brasimet Comércio e Indústria S.A., por ter possibilitado a nitretação das amostras.

Referências:

- [1] Metals Handbook – Heat Treating, Vol. 4, 9th Edition, p. 387 – 424.
- [2] Edenhofer, B. , Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding – Heat Treatment of Steels (1974), p. 25-28.
- [3] Jack, K. H. "Nitriding" - Heat Treatment`73, Proceedings, The Metals Society, London, p. 39-50,1973.
- [4] Metals Handbook - Surface Engineering, Vol. 5, 9th Edition, p.738.
- [5] Metals Handbook – Friction, Lubrication and Wear Technology, Vol.18, 9th Edition, p.878 – 883.
- [6] Thelning, K. E., Steel and Its Heat Treatment, Ed. McGraw-Hill, 1975, p. 492-543.
- [7] Korwin, M. J. - "Controlled Gas Nitriding: Old Process Has a New Potential", Heat Treating, March/1989, p. 32-38.
- [8] Leslie, W. C., The Physical Metallurgy of Steels, McGraw-Hill Int. Bo. Co., Tokio, 1981, p. 310-316.
- [9] Chandler, H. E. "Salt Bath Nitriding: Strong and Growing" Metal Progress, September-1985, p. 43-46.
- [10] Metals Handbook – Metallography Techniques and Microstructures, Vol. 9, 9th Edition, p. 218.
- [11] Mridha, S.; Jack, D. H., "Etching Techniques for Nitrided Irons and Steels" - Metallography 15 (1982), p. 163-175.
- [12] Sprissler, M., "Diferences in the Structure of the Compound Layer and its Dependence on the Nitriding Process" - Practical Metallography (24), 1987, p. 373-381.
- [13] Frattini, R. et al., "Mössbauer Surface Study of a Nitrogen-Implanted Medium-Carbon Steel", Journal of Materials Science 17 (1982), p. 1683-1688.
- [14] Li , X. e Manory, R. R. "Surface Morphology and Compound Layer Pores of Plasma Nitrocarburized Low Carbon Steel". Metallurgicall and Materials Transactions A, Volume 27 A, January 1996, p. 135-143.
- [15] Astley, P. "Liquid Nitriding: development and present applications". Heat Treatment`73, Proceedings, The Metals Society, London (1973), p. 93-97.