

AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E MICRODUREZA DO AISI 440B NITRETADO A PLASMA*

André Kraszczuk¹
André Paulo Tschiptschin²

Resumo

Esse trabalho avaliou a microestrutura e a microdureza do aço inoxidável martensítico AISI 440B nitretado a plasma em reator de fonte DC pulsada, a 480°C, por 6 horas e pressão da câmara de 3,3 Torr. Foram utilizadas técnicas de difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza. A camada nitretada apresentou aproximadamente 24 µm de espessura, não tendo sido observada a formação de camada branca, constituída exclusivamente por nitretos de ferro ou de cromo. Entretanto, notou-se, na zona de difusão, a presença de nitretos nos contornos de grão, possivelmente, de cromo. O endurecimento superficial do aço AISI 440B, atingiu valores entre 1417 - 1677 HV_{0,025}, ao passo que o a matriz metálica do aço temperado apresentou durezas de aproximadamente 54HRc.

Palavras-chave: Nitretação a plasma; Aços inoxidáveis martensíticos; Engenharia de superfície.

MICROSTRUCTURAL AND MICROHARDNESS EVALUATION OF AISI 440B PLASMA NITRIDED

Abstract

This study has evaluated the microstructure and microhardness of martensitic stainless steel AISI 440B plasma nitrided at 480°C for 6h and 3,3 Torr using a DC Pulsed reactor. Techniques such as X-Ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and microhardness were used. The resulting microstructure was a nitrided layer of about 24 µm thick, white layer was not present, but it was noticed in the diffusion zone the presence of nitrides at the grain boundaries, possibly chrome ones. The magnitude of microhardness improvement on AISI 440B was also measured, the surface hardness after nitriding stayed between 1417 to 1677 HV_{0,025} whereas the pre-nitrided material hardness was approximately 54HRc.

Keywords: Plasma nitriding; Martensitic stainless steel, Surface engineering.

¹ Engenheiro de Materiais, Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, SP, Brasil.

² Professor Livre-Docente, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O aço AISI 440B, é um aço inoxidável martensítico, utilizado em motores de combustão interna, na fabricação de anéis de pistão, conforme reportado por PINEDO (2003a). O mesmo salienta que, devido às atuais exigências de redução de consumo de combustível e emissão de CO₂, há um forte interesse em processos que permitam aprimorar o desempenho desses materiais quanto ao desgaste, sendo a nitretação um deles. Os anéis fabricados em aço inoxidável martensítico podem ser somente nitretados, ou, conforme mostrado na patente de ARAUJO et al (2009), podem ser recobertos com camadas espessas de CrN depositadas por processo CAPVD (processo de deposição física de vapor por arco catódico. GAHLIN et al (2001) destacam o uso de revestimentos, principalmente Diamond Like Carbon (DLC) como promissores para o setor automotivo.

LEPICKA e GRADZKA-DAHLKE (2014) destacam outras aplicações tecnológicas dos aços inoxidáveis martensíticos, desde cutelaria e materiais para fabricação de ferramentas para o setor metal mecânico, até o uso em aplicações médicas, tais como implantes e utensílios odontológicos.

A fim de aprimorar as propriedades de superfície, seja para maiores resistências ao desgaste ou para tornar o material mais resistente para uma futura deposição de um filme fino, utiliza-se a nitretação a plasma. PINEDO (2000) destaca que o processo de nitretação a plasma surgiu por volta de 1930, porém desde 1970 vem ganhando destaque e se desenvolvendo fortemente, graças aos avanços em termos de automação e controle.

De forma sucinta, TAKTAK et al (2014) e PINEDO (2000) destacam que a nitretação a plasma é um processo onde ocorre a difusão do nitrogênio atômico no reticulado cristalino do material. A presença desse elemento no reticulado gera pequenos precipitados coerentes e campos de tensões de coerência no material dificultando a movimentação das discordâncias. A microestrutura típica da nitretação pode apresentar ou não a camada de compostos (rica em nitretos de ferro ou de outros elementos formadores de nitretos), porém a camada de difusão, rica em nitrogênio no reticulado cristalino e com precipitados coerentes, sempre estará presente.

Ellingham (1944) apresenta o diagrama de Ellingham onde nota-se que certos elementos apresentam pequena energia livre de formação de nitretos, logo são elementos que tendem a formá-los com maior facilidade que outros. Sendo assim, em materiais cuja composição química apresenta alto teor desses elementos, é favorável a formação da camada branca ou camada de compostos, como forma de reduzir a energia livre do sistema.

PINEDO (2000) discute os diversos nitretos que podem se formar no material, utilizando o diagrama de fases Fe-N. De acordo com o autor, tais nitretos, embora altamente duros, podem reduzir a resistência ao desgaste, visto que a fragilidade típica das fases cerâmicas pode levar a fraturas no material, que, por sua vez, pode levar ao seu lascamento.

ALVES JR et al (2006) discutem uma dificuldade inerente ao processo de nitretação a plasma, o chamado “defeito de borda”. O plasma é formado pela ionização dos gases da câmara por meio da aplicação de uma diferença de potencial gerada pela fonte pulsada da nitretação. Devido ao fato de haver distorções no campo elétrico nas regiões das bordas, o plasma tende a envolver as peças, seguindo seus contornos. Uma vez que o plasma circunde a peça, as bordas estarão sob um gradiente de campo elétrico mais intenso, além de receber um maior aporte térmico, aquecendo mais

nessas regiões e gerando, em consequência, essa heterogeneidade entre a borda e o centro da peça.

TAKTAK et al (2014) destacam outros obstáculos, como o superaquecimento e a formação de arcos, defeitos que podem ser evitados usando o processo de nitretação pulsada, ou seja, utilizando uma fonte que durante um tempo fornece corrente e tensão para a formação do plasma e por um tempo (conhecido como tempo de relaxação) fica inoperante.

Os objetivos desse trabalho são: nitretar a plasma o AISI 440B, caracterizar a microestrutura formada, quanto à presença de nitretos, espessura e dureza da camada nitretada.

Esse trabalho faz parte de um projeto maior que está sendo desenvolvido, que visa comparar a microestrutura, o desempenho mecânico e tribológico do AISI 440B nitretado a plasma, com o mesmo AISI 440B nitretado a plasma e revestido com filmes finos de TiN e DLC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de aço AISI 440B encontravam-se no formato de pequenos cilindros com 30mm de diâmetro e 5mm de espessura fabricados por eletroerosão a fio. Os cilindros foram previamente temperados em um forno tubular Lindberg com atmosfera controlada, sendo a temperatura de austenitização de 1040°C com tempo de encharque de 1h, seguida de resfriamento em óleo. Após a têmpera foram feitas medidas de dureza HRc do material base, em durômetro Otto Wolpert Werk. O corpo de prova foi preparado metalograficamente, ou seja, foi lixado (#220/#320/#400/#600/#1200) e polido até o pano que continha suspensão abrasiva da ordem de 1 µm. Depois disso o cilindro foi cortado em quatro pedaços por meio de uma cortadeira de laboratório, sendo assim, o formato final das amostras é de ¼ de cilindro.

A nitretação a plasma foi desenvolvida em um reator situado no LabPlasma do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com fonte DC pulsada LIITS PULSA II, de parede fria, ou seja, todo aquecimento da amostra é fruto do bombardeamento de íons. O reator dispõe de controles de vazão (MKS 247D) que regulam a quantidade de até 4 tipos diferentes de gases (H₂, CH₄, Ar e N₂), existe também um controlador de pressão Edwards Active Gauge Controller que mede instantaneamente a pressão dentro da câmara, além de um termopar tipo K que mede a temperatura do porta amostra, Por fim, um controlador CLP na fonte pulsada, permite regular parâmetros, tais como, tempo de duração do pulso, tempo de relaxação, corrente solicitada e tempo de tratamento. O reator também dispõe de uma bomba de vácuo mecânica e outra bomba de vácuo difusora para limpar a câmara antes da nitretação.

Antes de fazer a nitretação a plasma, foi realizado vácuo com a bomba difusora equivalente a 6*10⁻⁵ Torr, e uma etapa de "sputtering". O objetivo da etapa de sputtering é remover a película passiva formada sobre o AISI 440B através da redução com o gás hidrogênio; além disso, como o reator não dispõe de mecanismo externo de aquecimento é necessário haver o "sputtering" para aquecer a peça até a temperatura de nitretação ou até a temperatura mais próxima possível.

A tabela 1 abaixo ilustra as condições do "sputtering" e da nitretação.

Tabela 1 - Parâmetros de *sputtering* e de nitretação a plasma

Sputtering	
Parâmetros	Valor ou Faixa de Valores
Tempo (h)	2
Temperatura Máxima Obtida (°C)	355
Pressão (Torr)	3-3,5
Corrente Solicitada (A)	0,65-0,68
Corrente Recebida (A)	0,57-0,61
Tensão Recebida (V)	347-362
Tempo Duração do Pulso (10 ⁻⁶ s)	60
Tempo de Relaxação do Pulso (10 ⁻⁶ s)	60
Fração Volumétrica dos Gases Hidrogênio e Argônio (%)	50/50
Vazão dos Gases Hidrogênio e Argônio (sccm)	40/40
Nitretação a Plasma	
Parâmetros	Valor ou Faixa de Valores
Tempo (h)	6
Temperatura Máxima Obtida (°C)	480
Pressão (Torr)	3,3
Corrente Solicitada (A)	0,8
Corrente Recebida (A)	0,78
Tensão Recebida (V)	478-480
Tempo Duração do Pulso (10 ⁻⁶ s)	60
Tempo de Relaxação do Pulso (10 ⁻⁶ s)	60
Fração Volumétrica dos Gases Nitrogênio e Hidrogênio (%)	75/25
Vazão dos Gases Nitrogênio e Hidrogênio (sccm)	120/40

Os difratogramas para determinação de fases precipitadas foram feitos em difratômetro Philips XPert do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Foi utilizada radiação CuK α ($\lambda=0,154060$ nm), corrente de 40 mA e tensão de 40kV e foi considerado como intervalo de varredura os ângulos entre 20°-120°, considerando um passo de 0,02°/min, o que totalizou um tempo de 200 minutos.

A microscopia ótica foi realizada em um microscópio OLYMPUS BX60M que possui interface com o software analisador de imagens TSView-7. A microscopia eletrônica de varredura foi feita em um Philips XL30 TMP, utilizando-se uma tensão de 20kV em um filamento de W, bem como o detector BSE. Em ambas as técnicas o material observado foi atacado com o reagente Nital 2% por 2 minutos.

Medidas de microdureza foram realizadas por meio de um microdurômetro HMV 2 Shimadzu situado sobre uma mesa antivibratória TS-300/LT, para as microdurezas superficiais foram utilizadas a carga de 25gf, as indentações foram coletadas a 3 mm de cada borda da superfície, lembrando que a superfície é representada por ¼ de círculo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O AISI 440B utilizado apresentou a seguinte composição química média, obtida por meio de espectrômetro por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura e mostrada na tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Composição Química Média do AISI 440B

	Si	Mo	Cr	Mn	Fe
Média	0,69	0,93	15,95	0,61	81,82
Desvio	0,2	0,36	1,99	0,16	2,22

A microestrutura do material temperado é mostrada na figura 1.

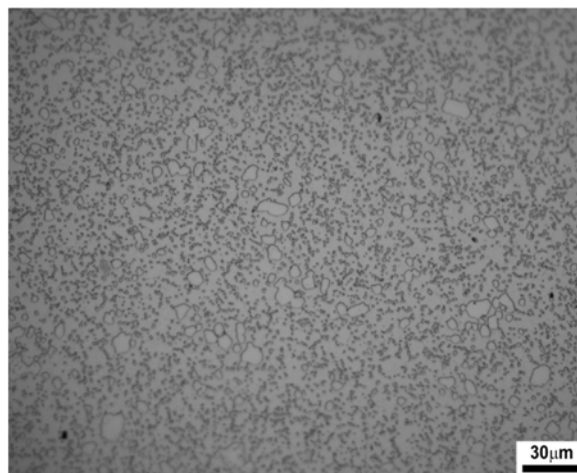


Figura 1 – Microestrutura do AISI 440B temperado em óleo a 1040°C. Aumento: 500x. Ataque: Villela.

Notou-se a presença de carbonetos secundários, ricos em cromo, do tipo $M_{23}C_6$, não dissolvidos na matriz martensítica, a microestrutura obtida condiz com o trabalho de DE CARVALHO e MAGNABOSCO (2005) que efetuaram tratamentos térmicos de têmpera e revenimento em um aço inoxidável martensítico (AISI 420), provavelmente a quantidade de carbonetos que esses autores obtiveram é menor que a quantidade obtida com o AISI 440B, devido a diferenças em termos de composição química, com menores teores de cromo e carbono.

A dureza do material temperado é mostrada na tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Durezas do AISI 440B temperado

Medidas	Durezas (HRC)
1	51,0
2	53,0
3	56,0
4	56,0
5	52,0
6	54,0
7	55,0
8	56,0
Média	54,1
Desvio Padrão	2,0

Foi possível notar que a dureza obtida na condição temperada se encontra dentro da faixa de valores informada por ASM INTERNATIONAL (1991) que é entre 53-59 HRC. O difratograma do material nitretado é ilustrado na figura 2 abaixo.

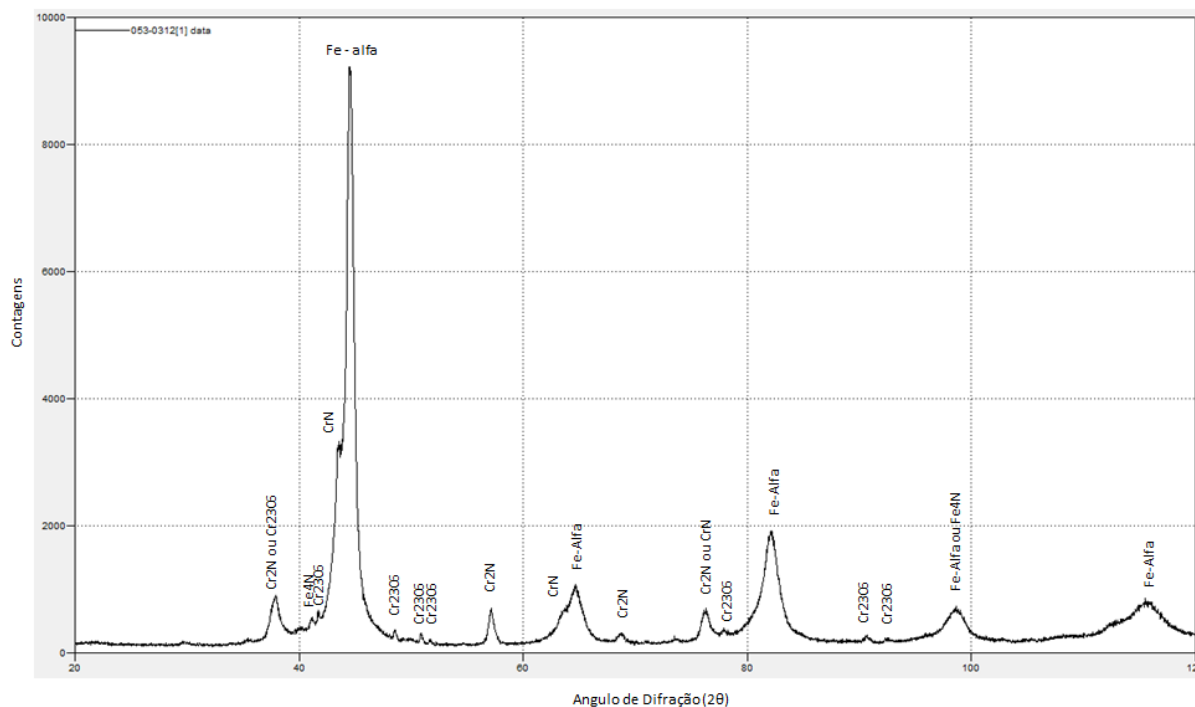


Figura 2 – Difratoograma do AISI 440B nitretado conforme condições preestabelecidas.

Segundo o difratograma, é possível identificar basicamente a presença de picos de fase CCC, identificada como martensita (revenida na nitretação), enriquecida em nitrogênio, e a presença de nitretos de cromo, tanto os nitretos CrN quanto o Cr₂N. Muito embora o cromo seja um elemento altamente formador de carboneto, especialmente em altas quantidades, conforme afirmado por PINEDO (2000); ainda assim foi possível identificar o nitreto de ferro (Fe₄N) conhecido também como γ'. Por fim, comprovou-se a existência dos carbonetos secundários não dissolvidos na têmpera e conseqüentemente não dissolvidos na nitretação, precipitados em temperaturas bem inferiores à temperatura de austenitização.

PINEDO (2003b) estudou a nitretação de aço inoxidável martensítico AISI 420 e obteve os mesmos nitretos identificados acima, porém obteve também o nitreto de ferro do tipo Fe₂₋₃N(ε), além de ter constatado a formação de camada branca. Provavelmente isso ocorreu porque trabalhou com temperaturas mais elevadas (560°C por 4h) e liga com menor teor de cromo. O trabalho de DALIBON et al (2013) sugere que as nitretações de aço inoxidável martensíticos em temperaturas baixas, da ordem de 390°C, são incapazes de formar nitretos de cromo, porém ainda é possível a formação de nitreto de ferro (Fe₃N e Fe₄N), o que induz que o nitreto de ferro do AISI 440B formou-se primeiro, seguido da formação dos nitretos de cromo. TAKTAK et al (2014) em seus estudos com AISI 440C também identificou os mesmos nitretos e o grande pico de Fe-alfa apontados no difratograma do AISI 440B, porém apresentou também a fase ε, como observado por PINEDO (2003b). Talvez a não formação do nitreto de ferro Fe₂₋₃N no AISI 440B nitretado nesse trabalho seja devido ao não atingimento da fração mássica de N necessária para formar o reticulado hexagonal compacto desse nitreto, conforme sugerido pelo diagrama Fe-N apresentado por PINEDO (2000). O não atingimento de uma grande fração mássica de N pode ser correlacionada com a espessura da camada, se tivesse ocorrido uma maior difusão de N provavelmente se encontraria uma camada mais espessa e a fase ε.

A microscopia ótica da camada nitretada é apresentada na figura 3 abaixo

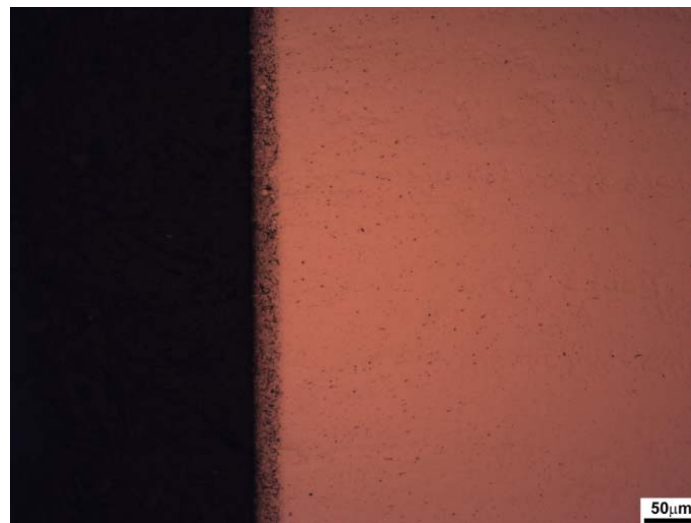


Figura 3 – Microscopia ótica do AISI 440B nitretado conforme condições preestabelecidas. Aumento: 200x. Ataque: Nital 2% por 2 minutos.

Notou-se que a camada se apresenta de forma contínua, com espessura contínua ao longo da superfície nitretada, a microscopia em aumentos de 500x ou superior permitem visualizar os carbonetos não dissolvidos. Segundo PINEDO (2003b) o ataque com Nital revela somente a camada nitretada (camada branca + zona de difusão), que por sua vez, tem esse nome graças ao aspecto branco encontrado quando atacada com Nital. As medidas de espessura da camada nitretada obtidas por meio de microscopia ótica são apresentadas na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Medidas de Espessura da Camada Nitretada obtida via microscopia ótica

Medições	Espessura da Camada (microns)
1	24,35
2	23,65
3	21,57
4	24,70
5	20,87
6	23,30
7	22,61
8	20,87
9	24,00
10	24,00
Média	22,99
Desvio Padrão	1,43

Notou-se que embora a temperatura seja elevada, a espessura da camada não pareceu tão espessa, comparando-se resultados de nitretações de AISI 420 em temperaturas maiores, como descritos por PINEDO (2000) e PINEDO (2003b), nota-se que a 480°C por 4h em atmosfera de 75% nitrogênio o AISI 420 apresentou uma camada de aproximadamente 50 μm, ou seja, o dobro da camada obtida com a mesma temperatura, mesma atmosfera adotada nesse estudo e com um tempo inferior ao desse estudo. Isso induz acreditar que a composição química do AISI 440B

influenciou bastante na difusão do nitrogênio que ficou dificultada com a presença de maiores teores de Cr e C.

Como o carbono também ocupa os sítios intersticiais da microestrutura do material, talvez possa haver uma concorrência entre C e N pela ocupação desses sítios, o que, em teoria, dificultaria a difusão do nitrogênio no AISI 440B (alto C) e causaria uma camada pequena frente à elevada temperatura e tempo empregados.

LEPICKA e GRADZKA - DAHLKE (2014) bem como TAKTAK et al (2014) utilizaram em suas nitreções maiores teores de hidrogênio na atmosfera, provavelmente porque como o aço inoxidável martensítico apresenta elevado teor de Cr, especialmente o AISI 440B, é provável que o material passive muito rapidamente e segundo esses autores, essa passivação dificulta a difusão do nitrogênio e conseqüentemente a espessura da camada. PINEDO (2000) menciona que, uma vez formado, o CrN tende a dificultar a difusão do N rumo ao substrato, visto que o N estaria combinado com o Cr, portanto não estaria mais livre para difundir na microestrutura. O alto teor de Cr, elemento formador de nitreto, no AISI 440B pode ter dificultado a difusão e espessamento da camada, justificando assim os valores baixos de espessura da camada encontrados.

TAKTAK et al (2014) obtiveram resultados que contradizem a hipótese que o carbono dificulta a difusão, mas reforçam a hipótese que precisa de maiores teores de H₂ para evitar a passivação, uma vez que com o AISI 440C, semelhante ao AISI 440B, ele foi capaz de obter camadas bem maiores, tanto para o processo pulsado quanto o processo convencional, com atmosferas de 75% H₂ e de 50% H₂. Se o trabalho de TAKTAK et al (2014) permite induzir que tenha sido baixo o teor de H₂ praticado na nitreção desse trabalho, o que ocasionou a baixa espessura de camada, PINEDO (2003a) obteve resultados que contradiriam isso, pois ao nitretar AISI 440B a 520°C por 8h em atmosfera com 75% N₂ (mesmo teor de H₂ usado nesse trabalho) foi capaz de obter espessura de camada de 105 µm, ou seja, mesmo com bastante C, bastante Cr e pouco H₂ ele obteve uma espessura elevada. Talvez a diferença entre os resultados obtidos seja ocasionada por um potencial de nitrogênio no reator menor ou uma interação mais complexa envolvendo tempo, temperatura, atmosfera e até as características dos reatores usados.

A Figura 4 mostra a imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura. Observam-se carbonetos de cromo não dissolvidos, é possível notar também a presença de pontos pretos, o que foi atribuído à formação de nitretos de cromo no contorno de grão conforme previamente detectado na difração de raios-X. TAKTAK et al (2014) também apresentaram carbonetos não dissolvidos em seus trabalhos com AISI 440C, o que demonstra que é natural a presença dos mesmos.

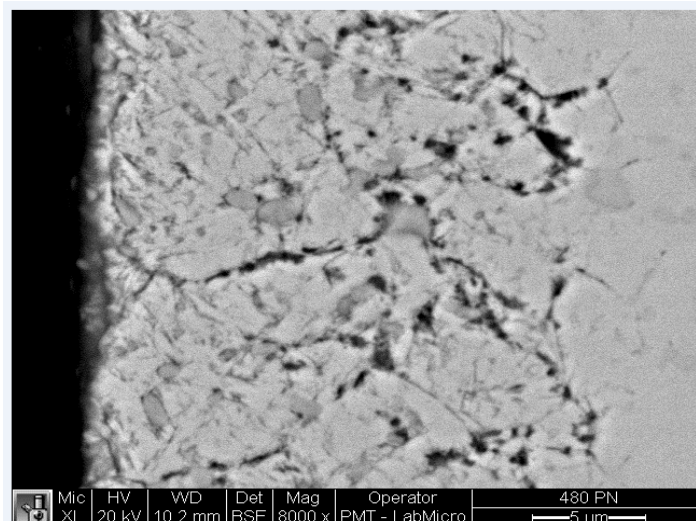


Figura 4 – Microscopia Eletrônica de Varredura do AISI 440B nitretado conforme condições preestabelecidas. Aumento: 8000x. Ataque: Nital 2% por 2 minutos.

Por fim, as medidas de microdureza superficial são apresentadas na tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Medidas de Microdureza Superficial (25gf) do AISI 440B nitretado

Cotas	Medições										Média	Desvio Padrão
A	1513	1620	1513	1464	1464	1513	1464	1513	1471	1513	1499,4	53,8
B	1464	1565	1417	1513	1513	1417	1565	1464	1464	1464	1484,6	53,1
C	1620	1513	1677	1513	1464	1565	1464	1677	1417	1513	1542,3	90,3
D	1513	1620	1620	1464	1677	1677	1513	1464	1565	1620	1573,3	81,2
Média Amostral Final											1524,9	
Desvio Padrão Amostral Final											19,0	

As cotas A, B, C referem-se às três bordas da amostra em formato de $\frac{1}{4}$ de cilindro (lembrando que as medidas foram coletas a 3 mm da borda), e o termo D, refere-se ao centro dessa superfície. Pode-se notar que as durezas nas quatro cotas são semelhantes, sendo os desvios provavelmente explicáveis pela imprecisão de leitura que o próprio método fornece, bem como uma variabilidade intrínseca natural em qualquer microestrutura. Mesmo obtendo-se uma pequena camada nitretada, por meio do uso de cargas baixas (25 gf), foi possível constatar que ela tem um valor de dureza geral equivalente a 1524,9 HV com 25 gf de carga, um valor bem elevado. Deve-se lembrar também que a baixa carga aumenta a probabilidade dessa dureza representar a dureza somente da camada nitretada.

As medidas de microdureza da maioria dos autores refere-se a medidas de dureza superficial na seção transversal da amostra, sabe-se que ao medir a dureza superficial pela seção transversal implica em coletar dados ligeiramente (0-10µm) abaixo da superfície do material, pois senão não é possível ler a indentação fabricada, essa ligeira diferença, aliada a diferenças nas cargas usadas, pode explicar porque as microdurezas obtidas pelos autores citados abaixo são diferentes dos valores mostrados na tabela 5. Deve-se lembrar que os valores mostrados na tabela 5 referem-se somente a medições de dureza na superfície longitudinal do material e não medições de dureza na superfície transversal da amostra. Mesmo assim, pretende-se refletir sobre a microdureza informada na tabela 5, analisando-se resultados de outros autores.

PINEDO (2003b) apresentou medidas de microdureza superficial para seus tratamentos a 480° - 560°C para AISI 420, segundo seus resultados, a microdureza

superficial situa-se entre 1500 e 1600 HV_{0,025}, esse valor elevado se deve a formação da camada branca, o que explicaria o fato de um aço (AISI 420) com menos elementos de liga (carbono e cromo) que o AISI 440B apresentar maior dureza que ele. PINEDO (2003a) em seus estudos com AISI 440B obteve durezas da ordem de 1100-1200 HV_{0,1}, o que provavelmente representam valores análogos aos mostrados na tabela 5, se tivesse sido usado uma carga menor e as medições referissem a seção longitudinal.

TAKTAK et al (2014) apresentou durezas superficiais para o AISI 440C, suas medições foram inferiores às do AISI 440B da tabela 5, novamente essa diferença deve ser devido ao uso de cargas diferentes e de métodos diferentes (medições na superfície da seção longitudinal x medições na superfície da seção transversal).

4 CONCLUSÃO

Com base no trabalho efetuado concluiu-se que:

- a) É possível nitretar o AISI 440B a 480°C por 6h e com pressões da ordem de 3,3 Torr;
- b) A microestrutura formada apresenta carbonetos secundários do tipo M₂₃C₆ ricos em Cr, esses carbonetos são oriundos da incapacidade de dissolução dos mesmos na têmpera, além de nitretos CrN; Cr₂N e Fe₄N.
- c) O DRX sugere que os nitretos encontrados nos contornos de grão vistos na figura 4 sejam ou nitretos de cromo ou nitreto de ferro;
- d) Não foi identificada a formação de camada branca ao contrário de alguns trabalhos aqui analisados na seção “Resultados & Discussões”, isso provavelmente se deve ao fato de que esses autores usaram temperaturas superiores a 480°C e até tempos maiores que 6h;
- e) A camada nitretada apresenta aproximadamente 24 µm de espessura, espessura bem inferior aos trabalhos da literatura e que ainda constituem uma oportunidade de estudo para entender o que de fato causou esse fenômeno;
- f) As durezas superficiais encontram-se entre 1417-1677 HV_{0,025}, o que parece ser superior aos valores publicados pelos autores analisados nesse artigo, mas na verdade a inferioridade dos valores desses autores provavelmente se deve ao fato deles terem obtido esses dados de forma diferente da forma apresentada nesse artigo.

Agradecimentos

O autor agradece a CAPES pela bolsa do tipo PROEX fornecida e agradece também a Universidade de São Paulo, seus colegas de trabalho pela oportunidade de realização do trabalho, pelas valiosas sugestões e pelo incentivo.

REFERÊNCIAS

- 1 PINEDO, Carlos Eduardo. *The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement*. Materials & Design, v.24, 131-135, 2003a.
- 2 ARAUJO, Juliano Avelar. MARQUES, Giseba Abias, SARABANDA, Jose Valentim Lima, BANFIELD, Robert Richard. *Piston Ring with Chromium Nitride Coating for Internal Combustion Engines*. Patente Nº US20090278320, 2009.
- 3 GAHLIN, Rickard. LARSSON, Mats. HEDENQVIST, Per. *Me-C:H Coatings in Motor Vehicles*. Wear, v249, 302-309, 2001.

- 4 LEPICKA, Magdalena. GRADZKA-DAHLKE, Malgorzata. *Effect of Plasma Nitriding Process Conditions on Corrosive Resistance of AISI 440B Martensitic Stainless Steel*. Acta Mechanica et Automatica, v8, nº3, 156-159, 2014.
- 5 PINEDO, Carlos Eduardo. *Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação Por Plasma Pulsado do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420*. Tese (Doutorado) apresentada ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2000, 203p.
- 6 TAKTAK, Sukru. GUNES, Ibrahim. ULKER, Sukru. *Effect of pulse plasma nitriding on tribological properties of AISI 52100 and AISI 440C Steels*. Int.J. Surface Science and Engineering, v8, n1, 39-56, 2014.
- 7 ELINGHAN, H.J.T. *Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes*. Journal of the Society of Chemical Industry, 126-133, Maio 1944.
- 8 ALVES JR, C. DE ARAUJO, F.O. RIBEIRO, KJB. DA COSTA, J.A.P. SOUSA, R.R.M. DE SOUSA, R.S. *Use of cathodic cage in plasma nitriding*. Surface and Coating Technology, v201, 2450-2454, 2006.
- 9 DE CARVALHO, RENNÊ ROJAIS; MAGNABOSCO, RODRIGO. *Previsão da Vida em Fadiga de Aço Inoxidável Martensítico UNS S42000. Parte I: Material Temperado e Revenido a 500°C. Relatório Final de Iniciação Científica do Depto de Eng^a Mecânica – FEI - Trabalho apresentado ao 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. SIICUSP, 25-26 de novembro de 2004, 51p. Endereço Eletrônico: http://fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2005/RRC2004.pdf. Acessado em 4/3/2016*
- 10 ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook – Vol 4 – Heat Treating*. ASM International, Materials Park, Ohio, 1991, 1012p.
- 11 PINEDO, Carlos Eduardo. *Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 destinados a molde para injeção de polímeros – Parte II – Tratamento Superficial*. Trabalho apresentado ao 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, ABM, 21-23 de Setembro de 2003b, São Paulo, SP.
- 12 DALIBON, Eugenia L. CHARADIA, Raul. CABO, Amado. TRAVA-AIROLDI, Vladimir. BRÜHL, Sonia P. *Evaluation of the mechanical behaviour of DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing*. Surface and Coating Technology, v235, 735-740, 2013.