



ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA AUSTENITA EXPANDIDA EM AÇOS INOXIDÁVEIS¹

Frederico Augusto Pires Fernandes²

Ricardo G. Pereira³

Luís Carlos Casteletti⁴

Juno Gallego⁵

Resumo

A nitretação é empregada para incrementar a resistência mecânica e à corrosão na superfície dos aços inoxidáveis austeníticos, conseguidas com a formação da austenita expandida. Esta é uma fase metaestável devido a supersaturação de nitrogênio, que ocupa o espaço intersticial da rede cristalina do ferro. Neste trabalho foram empregadas microscopia (MO, MEV e MET) e difração de raios-X na caracterização desta fase, formada em aços nitretados entre 400 a 500C/5h. A difração de raios-X confirmou a expansão do reticulado cristalino da austenita em aproximadamente 10%, mas desigual entre as reflexões analisadas para difração de uma estrutura cúbica. Observação por MET também mostrou comportamento semelhante. Apesar dos difratogramas de raios-X não indicarem, a decomposição da austenita expandida foi iniciada em temperaturas de nitretação mais baixas, devido a variações localizadas na quantidade de cromo solubilizado no substrato. A decomposição da austenita expandida em ferrita e nitretos de cromo provoca a perda da resistência a corrosão e nas propriedades mecânicas das peças nitretadas.

Palavras-chave: Nitretação; Austenita expandida; Microestrutura; Difração raios-X.

CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF EXPANDED AUSTENITE IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS

Abstract

Plasma nitriding has been used to increase both the mechanical strength and the corrosion resistance of surfaces of the austenitic stainless steel parts. These properties are improved by expanded austenite (EA) that can be formed at lower nitriding temperatures. EA is a metastable phase due to anisotropic supersaturation of nitrogen, which occupies interstitial positions of the iron lattice. In this work, EA was investigated by OM and TEM microscopy and XRD analysis in nitrided austenitic stainless steels among 400 to 500°C/5h. The XRD results have confirmed typical anomalous expansion of the lattice parameter of austenite in approximately 10%, but unequal among the (111) and (200) main FCC cubic reflections analyzed. Observations of thin foils by TEM have also showed similar behavior. In spite of the XRD patterns have not confirmed there was some EA decomposition in nitrided layer at 450°C, due to located variations in the amount of chromium in solid solution. Decomposition of the EA in ferrite and chromium nitrides is associated to the loss of corrosion resistance and mechanical properties of the nitrided layers.

Key-words: Nitriding; Expanded austenite; XRD/TEM analysis; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Eng. Químico, Aluno de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos – SMM/EESC/USP.

³ Físico, Aluno de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos – SMM/EESC/USP.

⁴ Doutor em Eng. Materiais, Professor Titular, Escola de Engenharia de São Carlos – SMM/USP.

⁵ Doutor em Eng. Materiais, Professor Adjunto, UNESP – Ilha Solteira – gallego@dem.feis.unesp.br

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos são materiais extensivamente utilizados na fabricação de componentes resistentes à corrosão, podendo as resistências ao desgaste e à fadiga serem incrementadas por tratamentos termoquímicos como a nitretação por plasma.⁽¹⁾ Quando realizado em temperaturas relativamente baixas, inferiores a 500°C, este tratamento pode resultar na obtenção de camadas superficiais monofásicas duras e resistentes ao desgaste e que não comprometem a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.^(2,3) Tais camadas são conhecidas como fase "S" ou austenita expandida e são originadas pela supersaturação de nitrogênio na matriz austenítica, onde permanece em solução sólida ocupando vazios octaédricos da rede cristalina cúbica de face centrada. A presença do elemento intersticial em quantidade muito superior ao limite de solubilidade (30%at a 40%at) resulta numa estrutura distorcida elasticamente e metaestável termodinamicamente.⁽⁴⁻⁸⁾

A distorção de reticulado cristalino causada pela presença do nitrogênio intersticial na camada de austenita expandida gera tensões elásticas compressivas, as quais contribuem para a formação de falhas de empilhamento. Outra consequência da supersaturação de nitrogênio está relacionada à cristalografia da fase S, que mostra um comportamento anômalo na análise por difração de raios-X.⁽⁹⁻¹²⁾ Os espectros de raios-X apresentam um deslocamento anisotrópico para menores ângulos de Bragg daqueles que seriam esperados para a austenita uniformemente expandida. Deste modo, picos {200} indicam parâmetros de rede maiores que os calculados pelas reflexões {111}. A distorção elástica do reticulado e a expressiva quantidade de falhas de empilhamento causam alargamento dos picos difratados, tornando complexa a identificação de fases com fração volumétrica muito baixa, como os nitretos de cromo ou ferro em formação. A análise de lâminas finas por microscopia eletrônica de transmissão permite identificar fases com tamanho e quantidade reduzidas, além de possibilitar uma análise cristalográfica de regiões diminutas. No presente trabalho, nitretação a plasma foi realizada em aços inoxidáveis austenítico e superaustenítico sob diferentes temperaturas. Análise por difração de raios-X confirmou a presença de austenita expandida nas camadas nitretadas, mas apenas a microscopia eletrônica de transmissão foi capaz de identificar a precipitação fina de nitretos de cromo. A formação destas partículas foi atribuída à decomposição localizada da austenita expandida durante a nitretação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 (UNS S31600) e AISI 316L (UNS S31603) e superaustenítico SASS 254-SMO (UNS S31254) foram preparadas a partir de barras laminadas. A Tabela 1 apresenta as composições químicas nominais dos aços utilizados. Após a usinagem dos discos com 20mm de diâmetro e 3mm de espessura a superfície das peças foi lixada e polida. Uma cuidadosa limpeza das peças foi realizada antes da nitretação por plasma, onde a pressão da mistura gasosa 80% H₂ - 20% N₂ (v/v) e o tempo de tratamento foram padronizados em 500 Pa e 5 horas, respectivamente. As temperaturas usadas na nitretação foram 400°C, 450°C e 500°C e foram monitoradas por termopar tipo K. Outros detalhes do processo de nitretação a plasma foram relatados em trabalho anterior.⁽¹³⁾

Tabela 1: Composição química nominal dos aços inoxidáveis (% massa)

aço	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
316	<0,08	<2,0	<0,045	<0,03	<0,75	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,0 – 3,0	<0,1
316L	<0,03	<2,0	<0,045	<0,03	<0,75	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,0 – 3,0	<0,1
SASS	<0,02	<1,0	<0,030	<0,01	<0,80	19,5 – 20,5	17,5 – 18,5	6,0 – 6,5	0,18 – 0,22

As amostras nitretadas foram analisadas por microscopia ótica com microscópio Zeiss Axiotech, equipado com dispositivo para captura de imagens com alta resolução. Medidas de dureza Vickers foram feitas com microdurômetro digital Buehler, onde a carga de 25gf foi aplicada durante 10s. A caracterização das fases na camada nitretada foi realizada por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Gergerflex, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu } K_{\alpha 1} = 1,5405\text{Å}$) e monocromador de grafite. A intensidade difratada pelas amostras foi registrada no intervalo entre 30 a 100°, varrida com velocidade de 2° por minuto. Amostras da seção normal da camada nitretada a 450°C do aço UNS S31600 foram preparadas para observação no microscópio eletrônico de transmissão (MET) Philips CM-120. O afinamento das folhas finas foi feito por polimento eletrolítico com duplo jato, em equipamento específico (Struers Tenupol 3). Foi usada solução de ácido acético com ácido perclórico (5% v/v) a 18°C, com tensão aplicada de 40 volts. A análise por difração de elétrons em área selecionada (SAED) foi realizada a partir de difratogramas obtidos com feixe acelerado a 120kV ($\lambda = 0.0335\text{Å}$) e constante de câmera aferido ($\lambda L = 36.4\text{Å}\cdot\text{mm}$).⁽¹⁴⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o aspecto típico da seção das camadas nitretadas nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316, AISI 316L e SASS após tratamentos a 400 e 500°C durante 5h. Observa-se como substrato a matriz austenítica composta por grãos com morfologia poligonal, muitos deles contendo maclas de recozimento (*annealing twins*). Sobre a superfície das peças foi identificada a formação da camada nitretada, cuja espessura aumentou conforme a temperatura de nitretação. A 400°C observa-se apenas a presença de uma fina camada ($\approx 5\ \mu\text{m}$) de austenita expandida, enquanto que nas amostras nitretadas a 500°C ocorreu a formação de uma camada complexa mais espessa ($\approx 25\ \mu\text{m}$), composta por mais de uma fase. O contraste observado por microscopia ótica sugere que a formação de nitretos frágeis também pode ter ocorrido nas amostras nitretadas a 450°C. A sua nucleação começou pela superfície livre da peça, região onde há maior concentração de nitrogênio, e foi crescendo em direção ao substrato. As micrografias (b), (d) e (f) da Figura 1 exemplificam este fenômeno. As diferenças na composição química dos aços não contribuíram significativamente para variações expressivas nas espessuras das camadas nitretadas.

As medidas de microdureza Vickers mostram que as camadas formadas são bem mais duras do que o substrato. A medição de dureza sobre as camadas nitretadas dos aços AISI 316 e SASS ficou comprometida pela sua fina espessura, mas os valores de microdureza Vickers variaram entre 850 $\text{HV}_{0,025}$ a 1.400 $\text{HV}_{0,025}$. Esta variação pode estar associada à heterogeneidade das camadas nitretadas, pois a dispersão das fases austenita expandida/nitretos não foi uniforme a partir de

450°C. O aumento da fragilidade nas camadas também favoreceu o trincamento e a formação de microcavidades ao longo das superfícies preparadas para análise, o que pode causar variações nas medidas de microdureza. A dureza dos aços AISI 316 e 316L usados como substratos foi estimada em 175 HV_{0,025}, sendo 250 HV_{0,025} o valor obtido para o aço SASS. Este aumento está vinculado à presença de maior teor de elementos de liga, particularmente Cr, Ni e Mo, que são responsáveis pelo endurecimento da matriz austenítica por solução sólida.

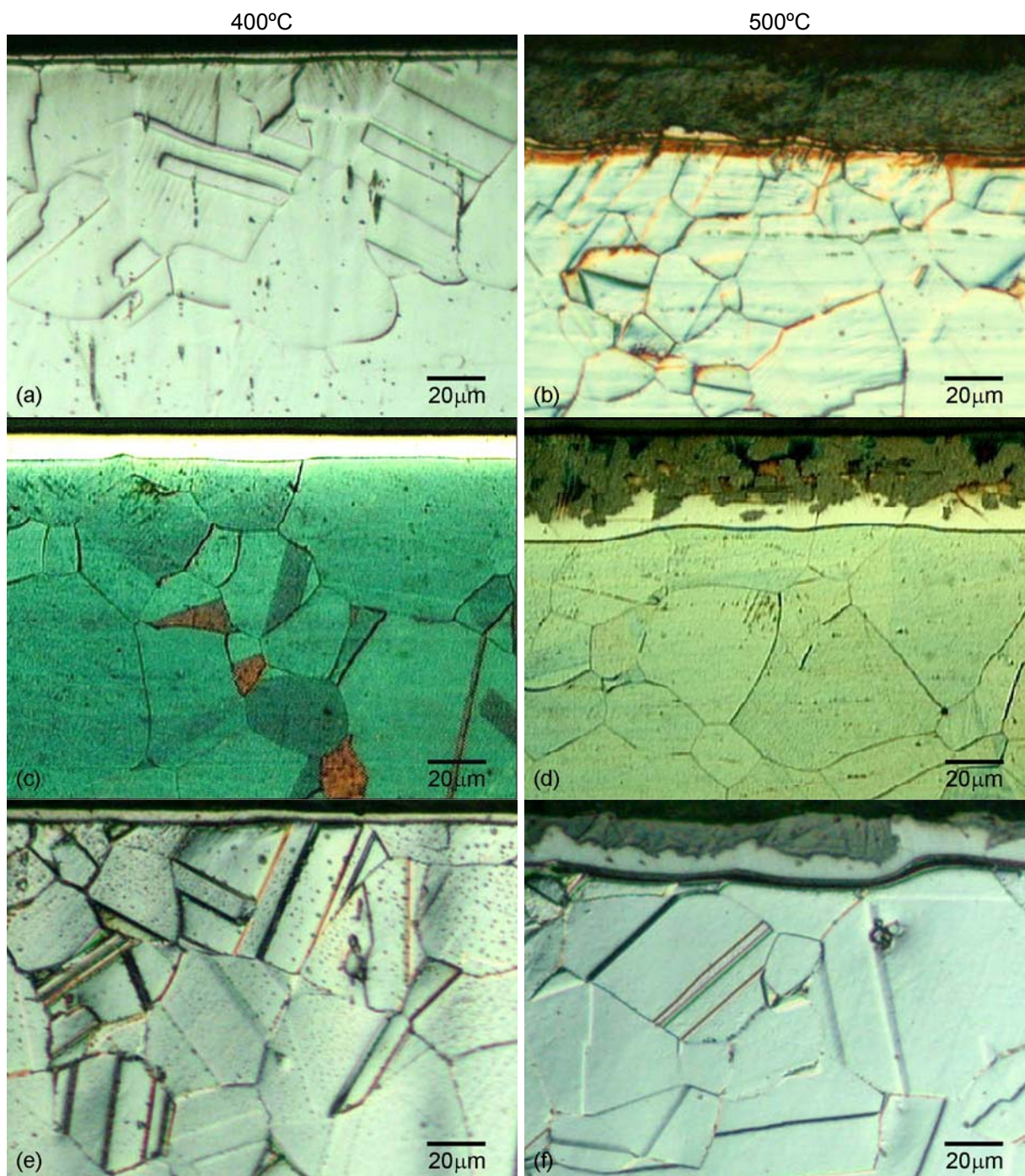


Figura 1: Micrografias óticas da secção transversal das camadas nitretadas por plasma em diferentes temperaturas. Aços AISI 316 (a,b); AISI 316L (c,d) e SASS (e,f). Contraste obtido pelo ataque metalográfico com água régia.

Os resultados de difração de raios-X da Figura 2 confirmam os resultados da microscopia ótica e mostram que houve a formação de novas fases nas camadas formadas durante a nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos em temperaturas mais elevadas. Considerando a limitada penetração dos raios-X nas ligas ferrosas (efeito de absorção) e a espessura da camada nitretada, estimada em aproximadamente 5 μm para os aços inoxidáveis nitretados a 400°C, é bastante provável que toda a intensidade difratada pelo feixe de raios-X seja proveniente exclusivamente das camadas nitretadas.

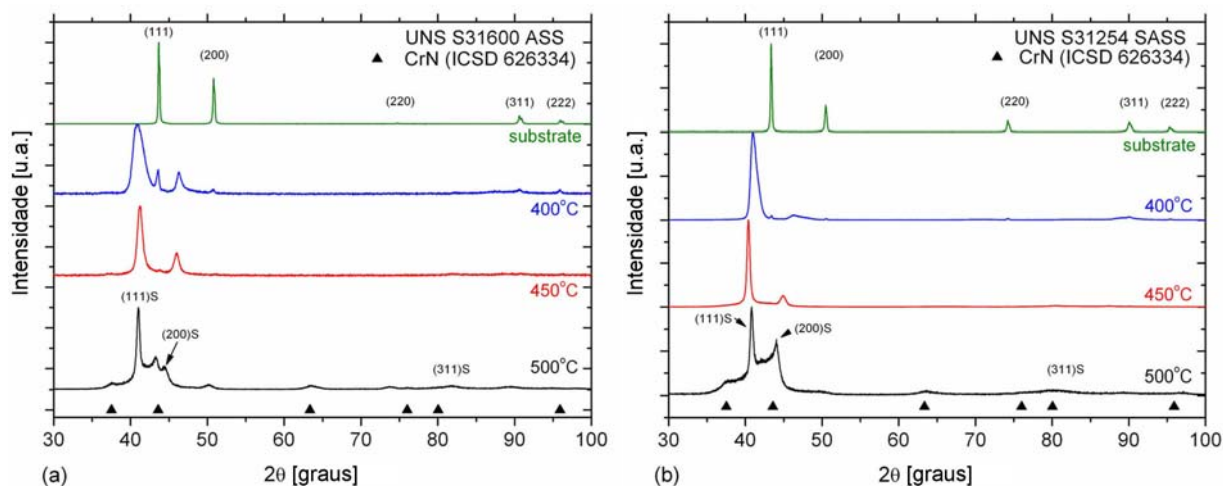


Figura 2: Difração de raios-X ($\text{Cu K}\alpha$) do substrato e da camada nitretada nos aços austeníticos AISI 316 e SASS, após nitretação entre 400 a 500°C por 5 horas.

Os difratogramas dos substratos mostrados na Figura 2 são muito similares, principalmente quanto ao posicionamento 2θ das reflexões. O teor de carbono, que ocupa interstícios octaédricos da rede cúbica de face centrada (CFC), é a principal diferença entre os aços AISI 316 e 316L. Os aços austeníticos analisados possuem diferentes quantidades de elementos substitucionais como o cromo, o níquel e o molibdênio (Tabela 1), mas isso não causou uma significativa variação do parâmetro de rede da célula unitária CFC do ferro. Assim as mudanças de intensidade podem ser explicadas pela ocupação aleatória dos pontos de rede por diferentes átomos substitucionais e pela textura, introduzida pela conformação plástica das barras laminadas.

A austenita expandida é uma fase metaestável frequentemente observada em camadas nitretadas sob temperaturas mais baixas. As reflexões (hkl) da Figura 2 correspondentes a esta fase foram identificadas pela letra "S" e não constam nas fichas de raios-X catalogadas em bancos de dados, como o JCPDS-ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) ou o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). A identificação dos picos difratados pela austenita expandida foi baseada em uma extensiva busca bibliográfica por estudos desta fase feitos por difração de raios-X, cujo resultado foi sintetizado graficamente na Figura 3. Os valores de 2θ obtidos experimentalmente variaram dentro da dispersão apresentada pelos resultados coletados na literatura, tanto para a austenita quanto para a austenita expandida. O parâmetro de rede CFC da austenita não ultrapassaram 1% do valor estabelecido na ficha JCPDS 33-0397 (Figura 3a), mas houve significativo aumento no parâmetro de rede da austenita expandida. Esta expansão variou de acordo com a reflexão (hkl). Para o pico (111)S este aumento foi menor que a observada na reflexão (200)S, que apresenta a maior expansão entre os picos difratados

analisados, como mostra a Figura 3(b). Este comportamento ainda não foi completamente esclarecido e é objeto de complexos estudos cristalográficos⁽⁹⁾. Por conta deste comportamento é atribuída a austenita expandida

A presença da austenita expandida é caracterizada nos difratogramas por picos alargados (maior FWHM - *Full Width at Half Maximum*), deslocados para ângulos de difração 2θ menores que os observados para a austenita comum. Este comportamento é efeito da introdução de uma quantidade colossal de nitrogênio na austenita, que pode atingir a 40%at e que é bem superior ao limite de solubilidade da matriz (10,3%at).⁽¹⁵⁾ A ocupação das posições octaédricas da rede CFC decresce à medida que a concentração de nitrogênio cai. A difusividade anisotrópica do intersticial⁽⁵⁾ e o abaixamento da energia para formação das falhas de empilhamento causada pela presença de nitrogênio⁽¹²⁾ geram distorções elásticas no reticulado cristalino, cujo efeito é o alargamento dos picos difratados. A disposição aleatória de átomos de cromo na matriz, aliada a sua forte afinidade química com o nitrogênio, favorece a implantação do intersticial na matriz ferrosa. Nas temperaturas de nitretação mais baixas, apesar da supersaturação e da menor energia livre de formação,⁽¹⁶⁾ não deve haver intensa nucleação de nitretos de cromo. Estes se formam apenas em temperaturas e tempos de nitretação mais elevados por razões termodinâmicas e cinéticas,⁽⁷⁾ como mostram os difratogramas da Figura 2 obtidos a 500°C.

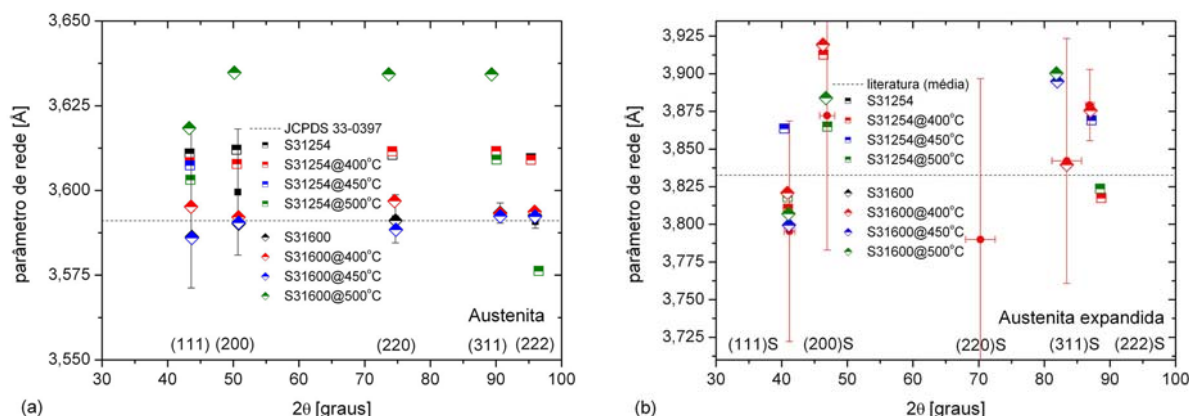


Figura 3: Parâmetros de rede da austenita (a) e da austenita expandida (b), calculados a partir dos difratogramas da Figura 2. A dispersão está representada pelo desvio padrão dos resultados coletados de uma extensa busca bibliográfica.

A temperatura de nitretação e a presença de cromo são importantes parâmetros para a difusão do nitrogênio e a estabilização da austenita expandida. O efeito da temperatura sobre a expansão do parâmetro de rede é ilustrada na Figura 4, que mostra maior distorção de reticulado no aço inoxidável UNS S31600 após nitretação a 450°C. O maior teor de cromo no aço inoxidável superaustenítico UNS S31254 aparentemente não contribuiu para o incremento do parâmetro de rede. Neste mesmo gráfico é possível verificar o efeito da distorção anômala nas diferentes reflexões (hkl) representadas. A menor expansão de rede que foi observada a 400°C e 500°C pode estar associada, respectivamente, à diminuição da difusão do nitrogênio para a matriz austenítica e à formação de nitretos de cromo (mais provável) ou ferro (menos provável), cujo resultado é a redução da supersaturação de nitrogênio.

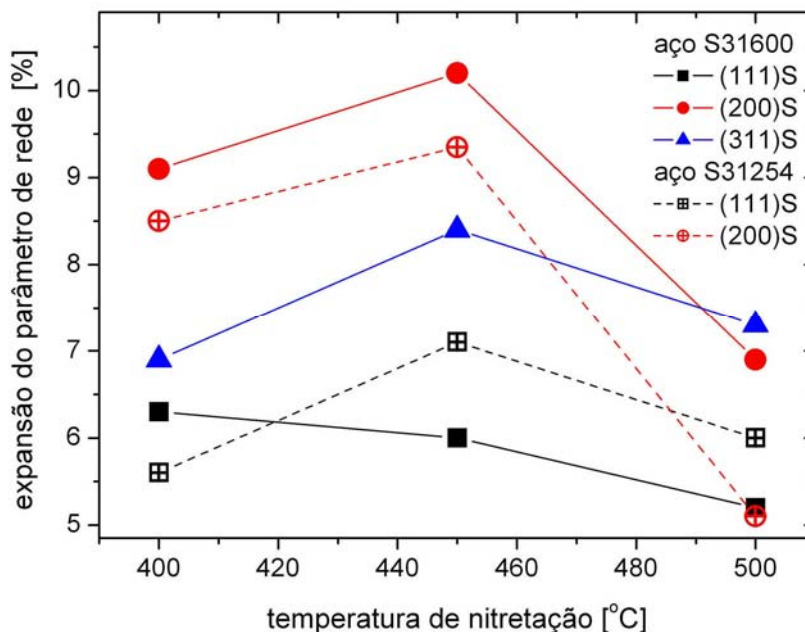


Figura 4: Efeito da temperatura de nitretação sobre a expansão do reticulado cristalino, calculada a partir de diferentes reflexões da austenita expandida nos aços inoxidáveis austeníticos UNS S31600 e UNS S31254.

A observação de lâminas finas por MET constatou a presença de discordâncias e falhas de empilhamento no aço UNS S31600. Os defeitos cristalinos melhoram a mobilidade do nitrogênio, favorecendo a sua introdução e difusão na matriz austenítica.⁽¹¹⁾ A análise de diferentes grãos/regiões por difração de elétrons em área selecionada (SAED) mostrou sistematicamente a formação de difratogramas de pontos (*spots*), característicos de estrutura CFC monocristalinas com parâmetro de rede bastante aproximado ao determinado por difração de raios-X ($\approx 3.60\text{Å}$).

A micrografia MET em campo claro da Figura 5 apresenta uma região da camada nitretada do aço inoxidável UNS S31600 e o respectivo difratograma, cujo eixo de zona indica uma orientação próxima a $[210]$ da austenita expandida (considerada nessa análise com estrutura CFC). Cálculos envolvendo este e outros difratogramas permitiram estimar a expansão do parâmetro de rede entre 7% a 11%, como mostra a Tabela 2. A dispersão dos resultados pode ser associada ao alargamento dos feixes difratados (*spots*), causado pela solução sólida supersaturada de nitrogênio tornar a intensidade difratada bastante difusa nos difratogramas.⁽¹⁴⁾ É também possível que haja diferenças na concentração de nitrogênio em cada grão, resultado da difusão anisotrópica do intersticial⁽⁵⁾. É importante destacar que as reflexões $\{200\}$ também apresentaram comportamento anômalo, similar ao verificado por difração de raios-X. Na micrografia da Figura 5 pode-se identificar “colônias eutetóides”, assinaladas com setas. Esta morfologia é muito similar às observadas por Mitchell et al.⁽¹⁷⁾ e Xu et al.⁽¹⁸⁾ em camadas nitretadas. Estas colônias são resultantes da decomposição localizada da austenita expandida e mostram uma microestrutura tipicamente lamelar composta por ferrita e nitretos de cromo CFC.^(12,17) Este mecanismo de decomposição deve ser controlado pela difusão atômica do cromo na austenita, que é muito lenta na nitretação a 450°C . Assim, regiões ricas em cromo seriam mais propensas para esta transformação, onde a precipitação de CrN reduziria drasticamente a estabilidade da

austenita promovida pelo intersticial. Evidências desta decomposição também foram encontradas nos contornos de grão da austenita expandida.

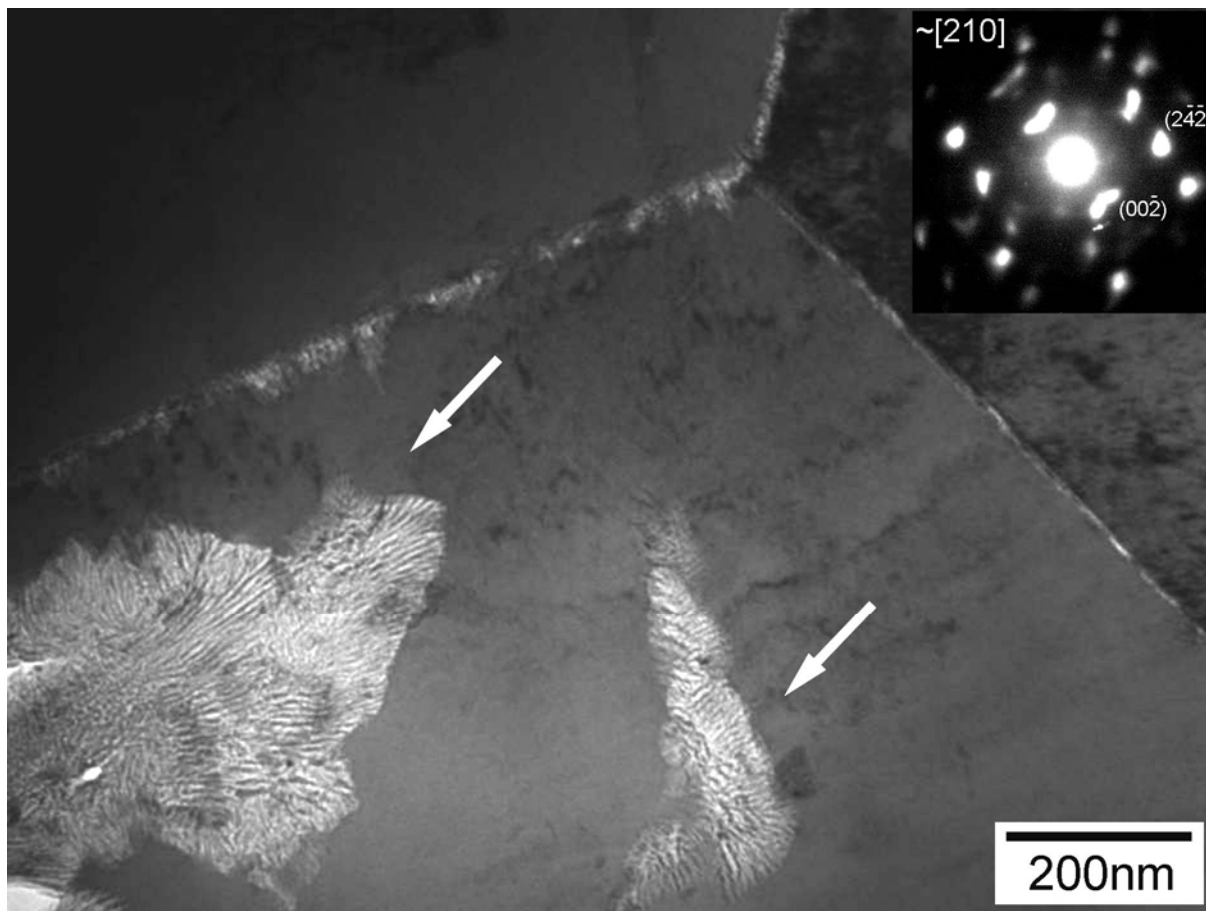


Figura 5: Micrografia MET em campo claro da camada nitretada com grãos de austenita expandida. Há indícios de sua decomposição, indicada pelas setas.

Tabela 2: Parâmetros de rede da austenita expandida, calculados a partir da análise de vários difratogramas SAED

região	d(hkl) [Å]	h	k	l	a ₀ [Å]	%exp [%]
1	2,233	1	1	1	3,868	7,7
3	2,056	2	0	0	4,112	14,5
2	2,045	2	0	0	4,090	13,9
3	1,400	2	2	0	3,960	10,3
1	1,363	2	2	0	3,855	7,4
2	1,185	3	1	1	3,930	9,4
1	1,167	3	1	1	3,871	7,8
3	1,152	2	2	2	3,991	11,1
2	0,888	4	2	0	3,971	10,6
3	0,886	4	2	0	3,962	10,3

Além de provocar a formação de feixes difratados difusos nos difratogramas SAED, a maciça introdução de nitrogênio causou maclação da austenita expandida devido à elevadas tensões elásticas envolvidas. Estes defeitos foram observados em arranjos regulares de feixes paralelos e devem ter contribuído para o alargamento dos picos difratados com o feixe de raios-X. Em algumas regiões da camada nitretada foram encontradas partículas arredondadas muito pequenas (10 nm a 15 nm), como mostra a micrografia MET em campo escuro da Figura 6. O

difratograma do tipo “anel” indica que há um grande número de partículas e que estas apresentam certa orientação preferencial (textura) em relação ao substrato, não investigada neste trabalho. A indexação dos anéis de feixes difratados mostram que as partículas possuem estrutura cristalina compatível com o nitreto de cromo cúbico CrN, cuja fração volumétrica é consideravelmente menor que o limite de detecção da técnica de raios-X. As análises por difração de elétrons e por raios-X foram capazes de revelar a expansão anômala da austenita expandida, onde o parâmetro de rede na direção $\langle 100 \rangle$ é maior que o verificado em $\langle 111 \rangle$, mas uma explicação consistente para este fenômeno ainda carece de investigações futuras.

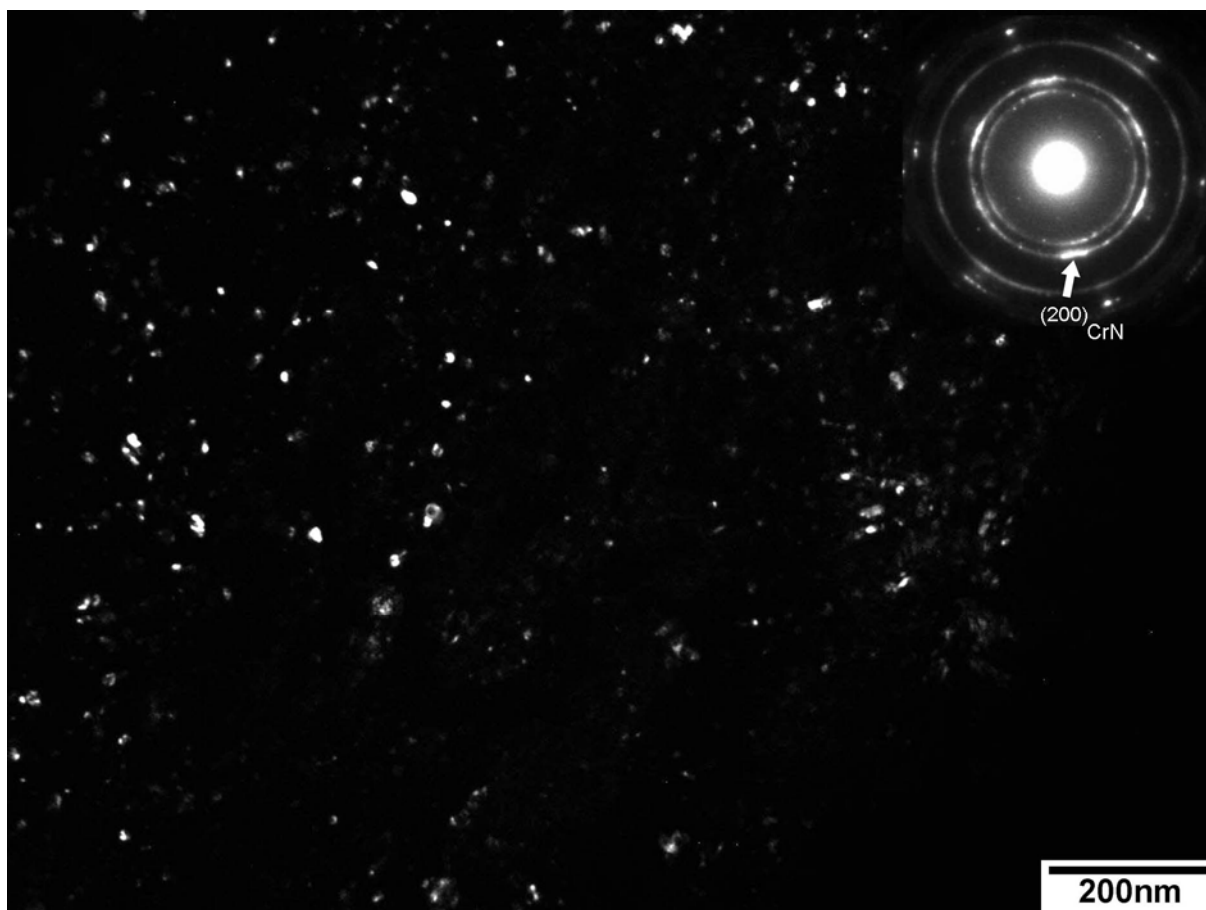


Figura 6: Micrografia MET de camada nitretada do aço UNS S31600 mostrando dispersão de nitretos de cromo arredondados com tamanho entre 10 nm a 15 nm. Amostra preparada como lâmina fina. Campo escuro gerado pela reflexão (200)CrN.



4 CONCLUSÕES

Neste trabalho obteve-se austenita expandida em aços austeníticos e superaustenítico nitretados entre 400°C e 500°C durante 5 horas. A análise por DRX mostrou que a austenita expandida possui uma estrutura cristalina anômala, onde o parâmetro de rede estimado pela reflexão {111} é significativamente menor que em {200}. A máxima expansão do reticulado cristalino em todos os aços investigados ocorreu na nitretação a 450°C. A observação de amostras da camada nitretada do aço UNS S31600 mostrou a formação de nitreto de cromo cúbico a 450°C, o que não pôde ser confirmado pela difração de raios-X. A formação destas partículas foi associada à decomposição localizada da austenita expandida durante o tratamento de nitretação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa/UFSCar pelo apoio na caracterização microestrutural e as bolsas concedidas pela CAPES (F.A.P.F.) e pelo CNPq (L.C.C. e J.G.) durante o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 BELL, T.; MAO, K. and SUN, Y. "Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance". Surface and Coatings Technology, v. 108-109, 1998, pp. 360-368.
- 2 ZHU, X. "Structure and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel". In: 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, v. 9-12, 2000, pp. 217-221.
- 3 LI, X.Y. "Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel-nature of "S" phase and its thermal stability". Surface Engineering, v. 17, n. 2, 2001, pp. 147-152.
- 4 MENTHE, E., RIE, K.-T., SCHULTZE, J.W. AND SIMSON, S. "Structure and properties of plasma nitrided stainless steel". Surface and Coatings Technology, v. 74-75, 2000, p. 412-416
- 5 RIVIÈRE, J.P., TEMPLIER, C., DECLÉMY, A., REDJDAL, O., CHUMLYAKOV, Y. and ABRASONIS, G. "Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals". Surface and Coatings Technology, v. 201, 2007, pp. 8210-8214.
- 6 CHRISTIANSEN, T. and SOMERS, M.A.J. "On the crystallographic structure of S-phase". Scripta Materialia, v. 50, 2004, pp. 35-37.
- 7 WILLIAMSON, D.L., OZTURK, O., WEI, R. and WILBUR, P.J. "Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies". Surface and Coatings Technology, v. 65, 1994, pp. 15-23.
- 8 SOZINOV, A.L.; BALANYUK, A.G. and GAVRILJUK, V.G. "N – N Interaction and nitrogen activity in the iron base austenite". Acta Materialia, v. 47, 1999, pp. 927-935.
- 9 DONG, H. "S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys". International Materials Reviews, v. 55, 2010, pp. 65-98.
- 10 BUHAGIAR, J., LI, X. and DONG, H. "Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying". Surface and Coatings Technology, v. 204, 2009, pp. 330-335.
- 11 MANOVA, D., EICHENTOPF, I.-M., HIRSCH, D., MÄNDL, S. NEUMANN, H. and RAUSCHENBACH, B. "Influence of microstructure on nitriding properties of stainless steel". IEEE Transactions on Plasma Science, v. 34, n. 4, 2006, pp. 1136-1140.



- 12 XU, X.L., WANG, L., YU, Z.W. and HEI, Z.K. "Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel". *Surface and Coatings Technology*, v. 132, 2000, pp. 270-274.
- 13 FERNANDES, F.A.P., HECK, S.C., PEREIRA, R.G., PICON, C.A., NASCENTE, P.A.P. and CASTELETTI, L.C. "Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: wear and corrosion characterization". *Surface and Coatings Technology*, v. 204, 2010, pp.3087-3090.
- 14 WILLIAMS, D.B. and BARRY CARTER, C. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer Science and Business Media, LLC, New York, 2009, 760p.
- 15 RAGHAVAN, V. "The Cr-Fe-N-Ni system". *Journal of Phase Equilibria*, v. 18, n. 2, 1997, pp.158-172.
- 16 HE, Y., LI, Z., QI, H. and GAO, W. "Standard free energy change of formation per unit volume: a new parameter for evaluating nucleation and growth of oxides, sulphides, carbides and nitrides". *Materials Research & Innovation*, v. 1, 1997, pp.157-160.
- 17 MITCHELL, D.R.G., ATTARD, D.J., COLLINS, G.A. and SHORT, K.T. "Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques". *Surface and Coatings Technology*, v. 165, 2003, pp. 107-118.
- 18 XU, X., WANG, L., YU, Z., QIANG, J. and HEI, Z. "Study of microstructure of low-temperature plasma-nitrided AISI 304 stainless steel". *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, 2000, pp. 1193-1199.