

EFEITO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA NA MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420¹

Anderson Aparecido do Prado²
Carlos Eduardo Pinedo³
Rodrigo Magnabosco⁴

Resumo

Aços inoxidáveis martensíticos são sensíveis à temperatura de nitretação por possuírem baixa resistência ao revenimento. A combinação entre temperatura e tempo de nitretação é fundamental para garantir um endurecimento superficial sem perda de dureza do núcleo. Ainda, sabe-se que a temperatura de nitretação pode afetar sensivelmente a resistência à corrosão destes aços em virtude da precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada. Neste trabalho foram realizadas nitretações em alta e baixa temperatura para verificar a influência da temperatura de nitretação na estrutura da camada nitretada e nas características de endurecimento e corrosão. Verificou-se que na nitretação a alta temperatura a camada nitretada é endurecida pela precipitação de nitretos de ferro e cromo. Por outro lado, a diminuição na temperatura de nitretação inibe a precipitação de nitretos de cromo e promove a formação de martensita expandida com a precipitação de nitretos de ferro. A resposta do aço nas diferentes temperaturas de nitretação é analisada pela característica de endurecimento e resistência à corrosão.

Palavras-chave: Nitretação sob plasma; Martensita expandida; Endurecimento; Corrosão.

EFFECT OF THE PLASMA NITRIDING TEMPERATURE ON MICROSTRUCTURE OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL AISI 420

Abstract

Martensitic stainless steels are sensitive to temperature nitriding because their low tempering resistance. The combination of temperature and time of nitriding is crucial to ensure a hardening without loss of hardness of the core. Furthermore, it is known that the nitriding temperature can significantly affect corrosion resistance of these steels due to precipitation of nitrides on the nitrided case. In this work nitriding were carried out at high and low temperature to determine the influence of nitriding temperature on the structure of the nitrided layer and the characteristics of hardening and corrosion. It was found that after high temperature nitriding nitrided layer is hardened by the precipitation of iron and chromium nitrides. Moreover, the decrease in the nitriding temperature inhibits the precipitation of chromium nitrides and promotes the formation of expanded martensite and precipitation of iron nitrides. The steel response to the different plasma nitriding temperatures is analyzed by hardening characteristics and corrosion resistance.

Key words: Plasma nitriding; Expanded martensite; Hardening; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Bacharelado em Química, Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), São Paulo, Brasil.

³ Doutor em Ciências, Diretor Técnico, Heat Tech Tecnologia em Tratamento Térmico e Eng. de Superfície Ltda.

⁴ Doutor em Engenharia, Professor, Centro Universitário da FEI, São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A nitretação é um tratamento termoquímico amplamente empregado no tratamento superficial de aços e ligas. As principais vantagens do processo são o aumento nas propriedades de desgaste de atrito, corrosão e fadiga.⁽¹⁾ Dentre os processos atuais de nitretação, a Nitretação sob Plasma é o processo mais versátil. A possibilidade de controle sobre a metalurgia da superfície nitretada é a vantagem mais importante do processo de plasma sobre os processos convencionais de nitretação líquida e gasosa.^(2,3) Este controle é realizado pela correta seleção dos principais parâmetros do processo, como composição da mistura gasosa, temperatura e tempo. Atualmente, a geração de camadas dúplex e híbrida tem ganhado importância com potencial uso em ferramentas,⁽⁴⁾ requerendo muitas vezes a utilização de nitretação do substrato antes do processo de revestimento com o objetivo de melhorar a adesão do revestimento tribológico. Para o desenvolvimento de tais superfícies, o entendimento da resposta a nitretação por plasma do aço inoxidável martensítico é uma etapa importante para o desenvolvimento de uma superfície que atue como suporte aos revestimentos duros otimizando as propriedades de adesão.

Este trabalho apresenta as características de nitretação do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, amplamente utilizado em moldes de injeção e até o presente momento pouco utilizado em tratamentos de nitretação que combinem: (i) endurecimento; (ii) controle microestrutural; (iii) controle dimensional e de forma; e (iv) controle da qualidade superficial do molde após polimento ou texturização. O estudo da resposta a nitretação deste aço exige mais do que utilizar deste tratamento com o objetivo endurecedor, mas utilizar todas as vantagens do processo sob plasma, principalmente da sua possibilidade de nitretar em temperaturas inferiores aos processos convencionais de gás e sal com uma cinética tecnologicamente aceitável. Ainda, é preciso considerar o elevado teor de cromo na liga e sua influência da estabilidade dos nitretos, já que este elemento tem uma influência decisiva nas características de endurecimento do substrato, na morfologia e na cinética da nitretação.^(5,6)

As características de endurecimento na nitretação sob plasma do aço inoxidável AISI 420 já se encontram devidamente entendida na literatura,⁽⁷⁻¹¹⁾ mas o uso de temperaturas baixas ainda demanda pesquisas que permitam modelar as mudanças microestruturais e de propriedades. Este trabalho apresenta as características superficiais após a nitretação sob plasma em alta temperatura (HTPN), 550°C, e após a nitretação sob plasma em baixa temperatura (LTPN) a 380°C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado um Aço Inoxidável Martensítico tipo AISI 420 recebido na forma de barra chata com largura de 15 mm e espessura de 4 mm, no estado temperado e revenido com 52 HRC de dureza. A composição química do aço é mostrada na Tabela 1. Como as superfícies da barra se encontravam paralelas e retificadas, apenas uma das faces foi polida até diamante de 1 µm.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 420. (% em massa)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S
0,30	0,46	0,45	13,10	0,20	0,017	0,003

A nitretação sob plasma foi realizada em um reator de parede quente com fonte DC-pulsada. A remoção do filme passivo de Cr_2O_3 foi realizada durante o tratamento por um bombardeamento sob plasma de hidrogênio antes da nitretação. Foram realizados dois diferentes processos de nitretação. O primeiro processo foi efetuado a temperatura de 550°C por 12 horas (HTPN) com uma mistura gasosa composta por 75% de N_2 e 25% de H_2 . O segundo processo de nitretação sob plasma foi efetuado a temperatura de 380°C por 20 horas (LTPN) com a mesma atmosfera do processo anterior, composta por 75% de N_2 e 25% de H_2 . A temperatura foi controlada por dois termopares embutidos nas amostras. O resfriamento após nitretação foi efetuado com as amostras no interior da câmara sob vácuo até temperatura ambiente.

Para a análise microestrutural por Microscopia Óptica (MO), as amostras sofreram preparação metalográfica convencional até acabamento de diamante de 1 μm e então atacadas com Reagente de Villela. As amostras foram imersas no reagente químico por aproximadamente 15 segundos. A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases presentes na matéria-prima, nas superfícies nitretadas e revestidas. O DRX foi realizado em um Difrátômetro Shimadzu XRD-7000, em simetria de Bragg-Brentano, operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de $0,02^\circ/\text{minuto}$ e ângulo de varredura (2θ) de 20° a 120° . A identificação dos picos foi feita com base em informações disponíveis na literatura e banco de dados do “*The International Centre for Diffraction Data*® (ICDD®)”. Foram realizadas medidas de microdureza superficial, utilizando um equipamento Shimadzu, com indentador Vickers e carga de 25 gramas.

Foram efetuados ensaios de polarização para avaliação da influência dos tratamentos superficiais na resistência a corrosão. Os ensaios foram conduzidos em solução 0,06 M (0,35% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), aproximando-se das condições usuais de determinação de resistência a corrosão por pite de aços ferríticos e martensíticos.⁽¹²⁾ A solução foi utilizada na condição naturalmente aerada a $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Utilizou-se célula plana de ensaio eletroquímico, com área exposta do eletrodo de trabalho de $0,2 \text{ cm}^2$, sendo este constituído pela superfície das amostras na condição presente após os tratamentos superficiais; utilizou-se fio de platina como contra-eletrodo, com área superficial pelo menos 10 vezes superior à do eletrodo de trabalho, e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os ensaios de polarização cíclica para determinação do potencial de pite iniciaram no potencial de circuito aberto (E_{OC}) após 5 minutos de imersão, realizando varredura no sentido anódico com taxa de 1 mV/s , revertendo-se o sentido de varredura ao se atingir 10^{-3} A/cm^2 . Foram também realizadas polarizações potenciodinâmicas partindo de -200 mV do E_{OC} até $+200 \text{ mV}$ do E_{OC} , para a determinação da resistência de polarização (R_p), utilizando-se o trecho de 20 mV acima do potencial de corrosão; em todas as determinações, o ajuste de reta para determinação de R_p resultou num coeficiente de correlação quadrática R^2 superior a 0,95. Todos os ensaios foram repetidos pelo menos 3 vezes por condição de tratamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microestrutura

A Figura 1 apresenta a microestrutura das camadas nitretadas a 380°C (LTPN) e a 550°C (HTPN). Observa-se que a amostra nitretada a 380°C praticamente não é atacada pelo reagente de Vilela, existindo uma tênue marcação próxima da linha tracejada. Por outro lado, a amostra nitretada a 550°C exhibe claramente a camada nitretada composta pela Zona de Difusão, sem a formação da Camada de Compostos, com profundidade média de $63,2 \pm 1,4 \mu\text{m}$. A morfologia da Zona de Difusão da amostra HTPN é típica dos aços inoxidáveis martensíticos nitretados em condições semelhantes com coloração homogênea, sem o degrade típico dos aços de média liga, e com uma interface de crescimento plana com o substrato. O crescimento de camadas geradas a alta temperatura encontra-se bem discutido na literatura.^(7-11,13)

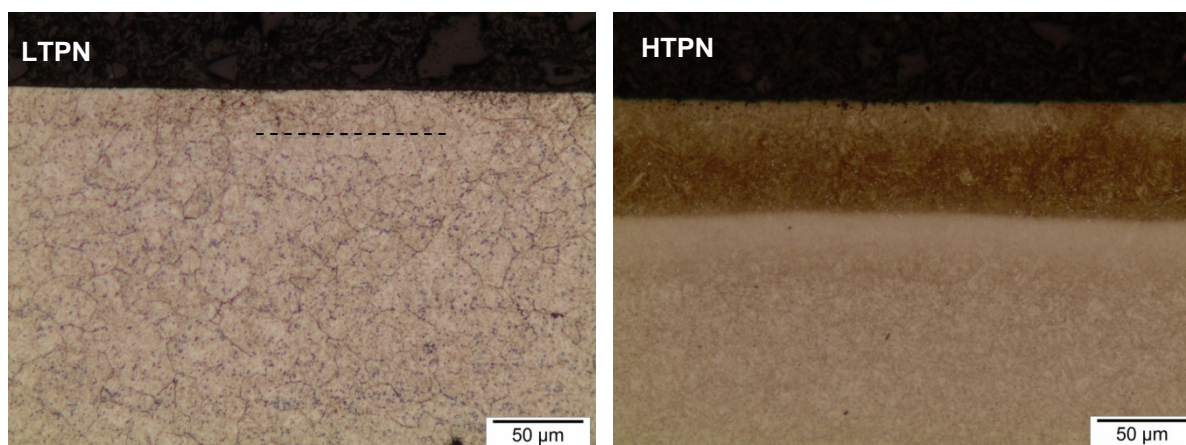


Figura 1. Microestruturas das superfícies nitretadas sob plasma. Reagente de Vilela.

3.2 Identificação por DRX

A Figura 2 mostra o espectro de difração de raios-X para o aço inoxidável AISI 420 no estado temperado e revenido, sem nitretação. Observam-se 5 picos característicos com interferência construtiva, que indexados pelo padrão *ICDD*[®] do Ferro- α (ferrita),⁽¹⁴⁾ permitiram calcular o parâmetro de rede médio da martensita revenida como 0,292 nm. Comparado com o parâmetro de rede apresentado para a ferrita de 0,2870 nm, o valor médio obtido para a martensita revenida é superior, 1,7%. Entretanto, utilizando o valor do pico posicionado em $2\theta = 44,74^\circ$, correspondente ao plano de maior intensidade (110), o valor do parâmetro de rede obtido para a martensita revenida é de 0,2862 nm, próximo ao fornecido no cartão *ICDD*[®].⁽¹⁴⁾

A amostra do aço inoxidável martensítico AISI 420 tratada sob plasma a 380°C, difratograma apresentado na Figura 3, mostra alterações microestruturais importantes decorrentes da difusão do nitrogênio. Observa-se a precipitação apenas de nitretos de ferro, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, sem a precipitação de nitretos de cromo. Verifica-se que os picos de menor intensidade da ferrita não são observados, e apenas o pico de maior intensidade na posição de $43,18^\circ$ pode ser indexado como sendo correspondente ao da ferrita (110). Comparando com a condição não nitretada verifica-se que a reflexão do pico (110) após a nitretação ocorre para um

valor de 2θ inferior ao original de $44,74^\circ$, com um deslocamento claramente demonstrado pela marcação na linha tracejada da posição original de $\alpha'(110)$ na Figura 3. O parâmetro do reticulado após a LTPN para o pico encontrado é de $0,2960$ nm, superior ao do substrato não nitretado de $0,2862$ nm. Ainda, comparando os picos (110) nos difratograma antes e após a nitretação é claro o alargamento do pico com a nitretação a 380°C .

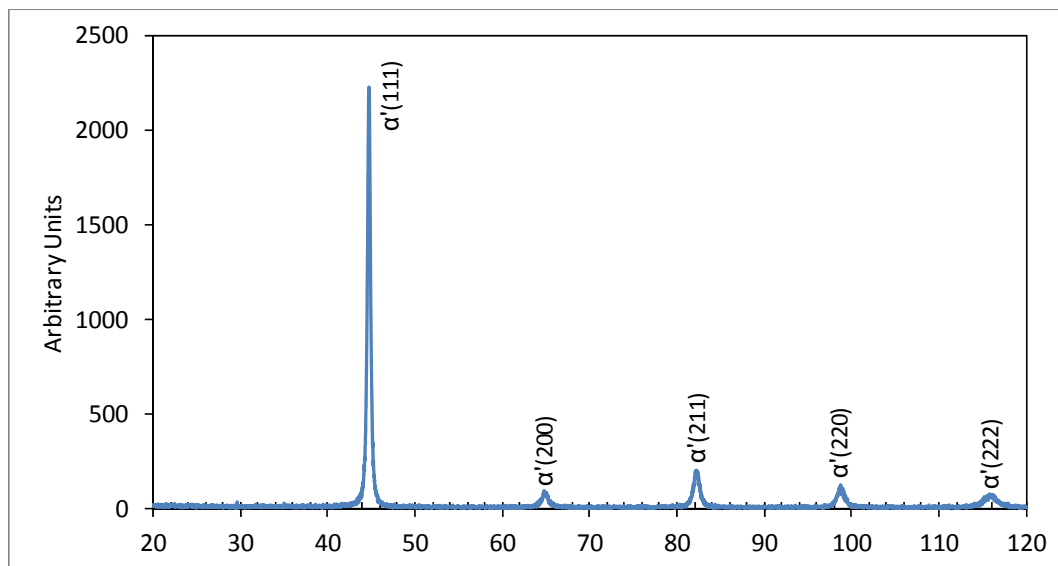


Figura 2. Espectro de DRX na condição temperada e revenida. Não nitretado.

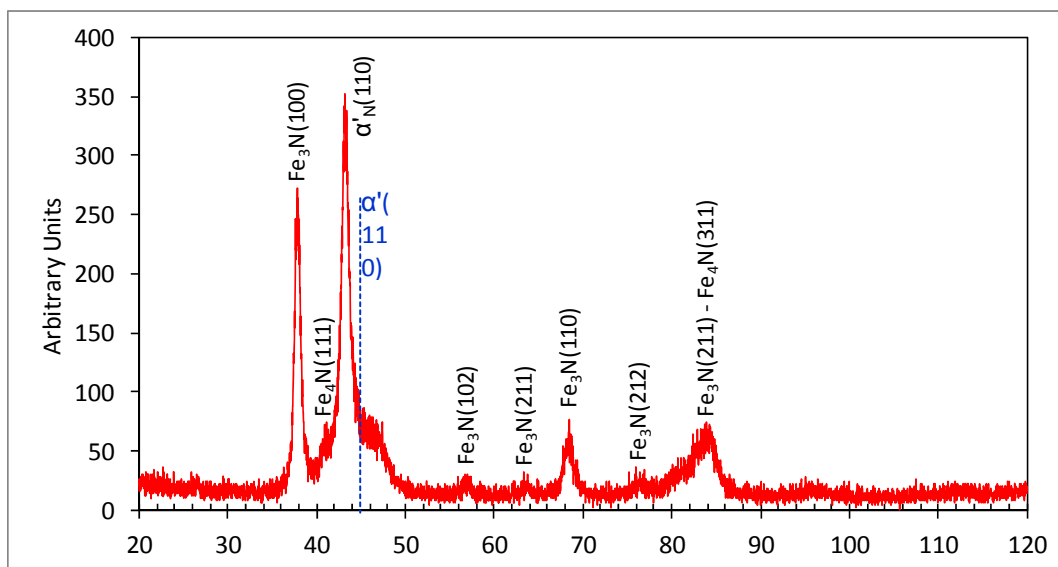


Figura 3. Espectro de DRX após a nitretação sob plasma a 380°C .

Estas características observadas no espectro de DRX após a LTPN, com deslocamento de 2θ para menores ângulos com aumento no parâmetro do reticulado associado ao aumento na largura à meia altura do pico, referida como FWHM (*Full Width at Half Maximum*), são determinantes para considerar a formação de “martensita revenida expandida” pelo nitrogênio ou “ α'_N ”, de mecanismo semelhante ao presente na formação da austenita expandida na nitretação, cementação ou nitrocarburação do aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L,⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ ou seja, a supersaturação no elemento intersticial nitrogênio. Apesar da formação da austenita expandida ser bastante discutida na literatura, em aços inoxidáveis martensíticos a

literatura ainda é escassa. Os poucos trabalhos existentes se referem à formação de “ferrita expandida” ou “martensita expandida”.⁽¹⁹⁻²¹⁾ No caso de aços inoxidáveis martensíticos, considerando que a matriz está temperada e revenida, o conceitualmente correto é a formação de “martensita revenida expandida - α'_N ” pelo nitrogênio, como proposto neste trabalho.

Na nitretação sob plasma na temperatura de 550°C o espectro de DRX (Figura 4) mostra resultados distintos dos obtidos para 380°C, pois apenas o nitreto de ferro tipo γ' -Fe₄N é detectado. Ainda, além da presença dos picos referentes ao nitreto de ferro observam-se picos referentes à formação de nitretos de cromo tipo CrN e Cr₂N.

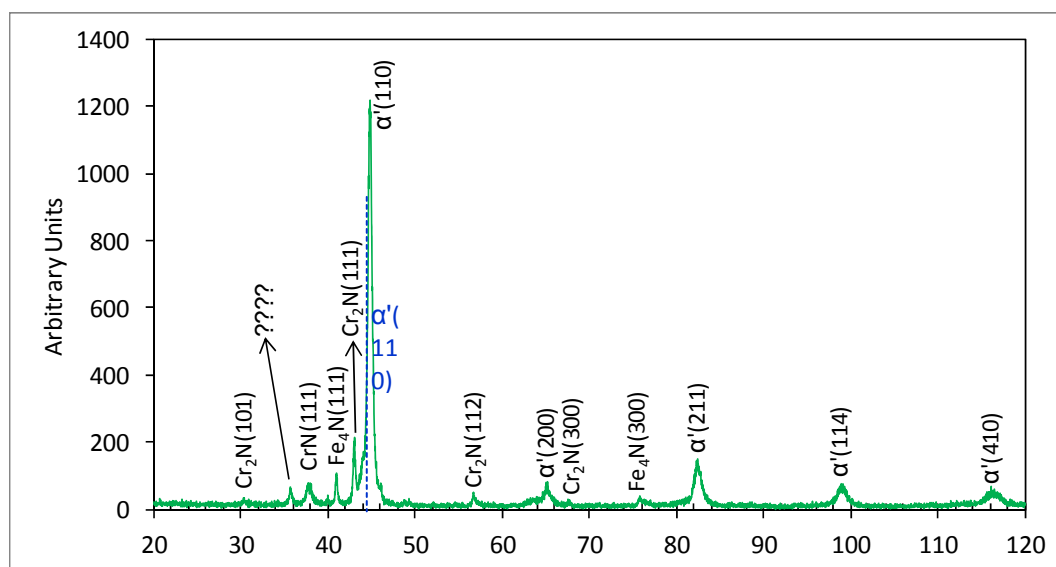


Figura 4. Espectro de DRX após a nitretação sob plasma a 550°C.

Quando a temperatura de nitretação é tão baixa quanto 380°C a precipitação do nitreto de cromo é inibida, mas na maior temperatura de nitretação -550°C, a difusão do elemento substitucional (Cr) permite que esta precipitação ocorra de forma substancial.^(10,13) A precipitação de nitreto de ferro do tipo ϵ -Fe₃N deve ter sido suprimida pelo consumo de nitrogênio para a precipitação dos nitretos de cromo, considerando que os nitretos de cromo são termodinamicamente mais estáveis que os de ferro. Com esta intensa precipitação de nitretos não há a formação de “martensita revenida expandida”, já que o nitrogênio é consumido nas reações de precipitação, e os picos da matriz martensita revenida da matriz são detectados sem deslocamento ou alargamento, ou seja, não existe supersaturação da martensita revenida o que preserva seu reticulado cúbico e próximo ao do ICDD®. Nesta condição, para o pico de maior reflexão, α' (110), há coincidência entre a posição não nitretada – linha tracejada e a posição após a nitretação sob plasma a 550°C. Isso demonstra que não há formação de “martensita revenida expandida” no ciclo de nitretação a alta temperatura. O pico referente à posição de 36° não pode ser identificado.

3.3 Capacidade de Endurecimento Superficial

As transformações que ocorrem durante a nitretação sob plasma tem como seu objetivo principal promover o endurecimento superficial. A Figura 5 mostra a variação da dureza superficial do aço AISI 420 nas diferentes condições estudadas. Verifica-se que independente da temperatura de nitretação a dureza superficial é

elevada com relação à dureza original do substrato temperado e revenido, com 590 HV_{0,025}. Na nitretação a baixa temperatura a dureza atinge valor de 993 HV_{0,025} o que é um endurecimento considerável. Nesta temperatura, o endurecimento é causado pela presença da “martensita revenida expandida” e pela precipitação de carbonetos de ferro, não sendo possível isolar a contribuição individual dos dois mecanismos. Na nitretação a 550°C o potencial de endurecimento é superior. Apesar de não haver a formação de “martensita revenida expandida” a intensa precipitação de nitretos, principalmente de nitretos de cromo, tem um elevado potencial de endurecimento permitindo atingir valores de 1.440 HV_{0,025}. O potencial de endurecimento na nitretação do aço AISI 420 após a nitretação a alta temperatura já é amplamente discutido na literatura.⁽⁷⁻¹¹⁾

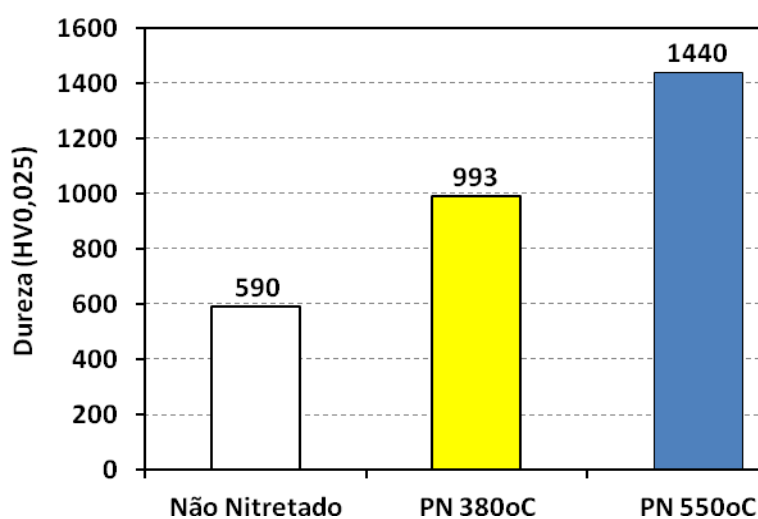


Figura 5. Dureza superficial antes e após a nitretação sob plasma.

3.4 Comportamento em Corrosão

Os ensaios de polarização cíclica não foram conclusivos, uma vez que apenas num ensaio da condição sem tratamento conseguiu-se a definição de potencial de pite, em aproximadamente $-270 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (Figura 5); o valor era esperado, pois como já mencionado anteriormente para aços AISI 410-martensítico e AISI 430-ferrítico, em solução $0,1 \text{ M NaCl} + 0,1 \text{ M NaHCO}_3$, encontram-se valores de potencial de pite de $-220 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-120 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.⁽¹²⁾ Pode-se, portanto afirmar que não há diferenças significativas entre as três condições estudadas, quanto à resistência a corrosão por pite, que é bastante reduzida, dada a característica de corrosão ativa observada nas curvas de polarização da Figura 6. O único indício de diferença no comportamento eletroquímico é apresentado pelas amostras tratadas a temperatura mais alta, onde as densidades de corrente num mesmo potencial são maiores, indicando maior susceptibilidade a corrosão desta condição superficial. Por este motivo, decidiu-se avaliar a resistência a corrosão através da determinação da resistência a polarização, R_p .

Os resultados de resistência de polarização foram de $30,2 \pm 13,2 \text{ kohm.cm}^2$ para as amostras sem tratamento prévio, enquanto as amostras tratadas em temperatura mais alta (HTPN) apresentaram resistência de polarização aproximadamente seis vezes menor, de $5,1 \pm 3,1 \text{ kohm.cm}^2$, mostrando o efeito deletério do tratamento superficial na temperatura mais alta. Já o tratamento realizado em temperatura mais baixa (LTPN), se comparado à condição sem tratamento, também foi deletério a

resistência a corrosão, já que o valor de R_p registrado foi de $12,1 \pm 3,2 \text{ kohm.cm}^2$; todavia, o tratamento em temperatura mais baixa resulta em menor prejuízo a resistência a corrosão do que o tratamento em temperatura mais alta. Tal comportamento é oriundo da não formação de nitretos de cromo na nitretação a baixa temperatura, permitindo que o cromo em solução sólida contribua com a formação da película passiva necessária a resistência a corrosão; todavia, a formação da estrutura com precipitação de nitretos de ferro e martensita revenida expandida leva a formação de película passiva com menor poder protetivo, explicando o efeito deletério da HTPN na resistência a corrosão.

O menor prejuízo a resistência a corrosão causado pela LTPN pode ser indiretamente constatado pela análise do ataque metalográfico obtido na Figura 1: na condição LTPN, o ataque à camada superficial nitretada é muito menos intenso, e semelhante àquele obtido na matriz, enquanto que a camada nitretada na condição HTPN sofre ataque muito mais intenso, mostrando a menor resistência a corrosão da camada obtida por tratamento de nitretação a plasma a alta temperatura.

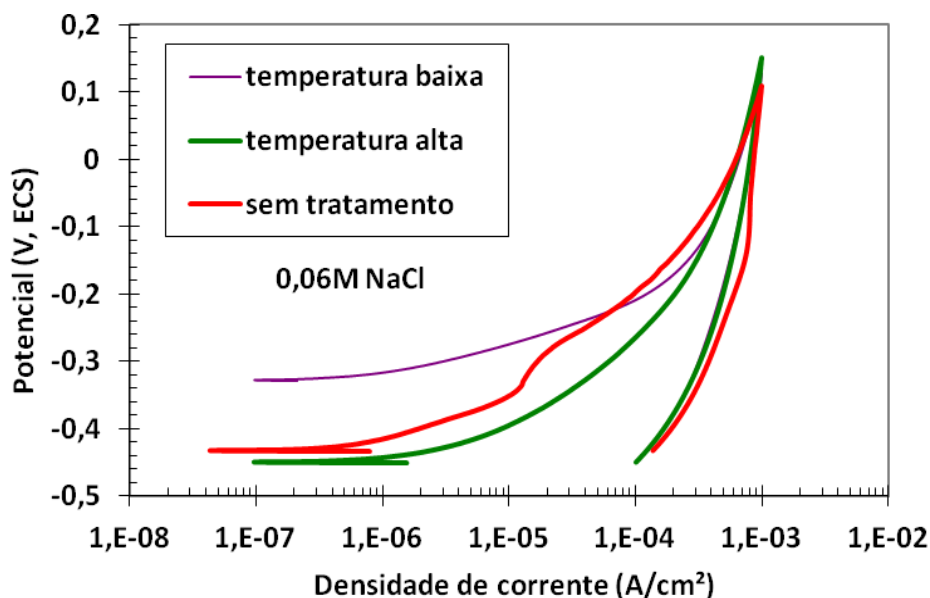


Figura 6. Curvas de polarização cíclica típicas das amostras nas três condições estudadas.

4 CONCLUSÕES

O uso de diferentes temperaturas de nitretação sob plasma promove a formação de camadas nitretadas com diferentes características microestruturais, potencial de endurecimento e comportamento quanto à corrosão.

- A utilização do ciclo em baixa temperatura, LTPN – 380°C promove a formação de uma camada nitretada composta de “*martensita revenida expandida*”, “ α'_N ”- cúbica, correspondendo à matriz de martensita revenida supersaturada em nitrogênio, com parâmetro de reticulado de 0,2960 nm, superior ao parâmetro original do substrato não nitretado de 0,2862 nm. Conjuntamente ocorre a precipitação de nitretos de ferro do tipo $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Não se verifica a precipitação de nitretos de cromo;
- a utilização do ciclo em alta temperatura, HTPN – 550°C, não promove a formação de uma camada nitretada composta de “*martensita revenida expandida*”, “ α'_N ”. A martensita revenida se mantém sem expansão por

consequência da intensa precipitação de nitretos de ferro, γ' -Fe₄N e de nitretos de cromo CrN e Cr₂N, que não permitem a supersaturação;

- o potencial de endurecimento é diferente para as diferentes condições de nitretação. Na LTPN o potencial de endurecimento é menor que na HTPN, mas ainda assim é capaz de elevar a dureza original do substrato de 600HV para valores próximos de 1.000 HV. Na LTPN o endurecimento é provocado pela expansão do reticulado da martensita revenida e pela precipitação de nitretos de ferro, não sendo possível isolar a contribuição de cada fenômeno. Na HTPN o potencial de endurecimento é substancialmente maior, elevando a dureza para cerca de 1.400 HV por consequência da intensa precipitação de nitretos na camada nitretada, principalmente dos nitretos de cromo; e
- a resistência à corrosão das amostras nitretadas, avaliada pela medida de resistência de polarização, é reduzida se comparada à condição sem o tratamento de nitretação; todavia, o efeito deletério introduzido por este tratamento é menor após a nitretação na condição LTPN, provavelmente devido à ausência de nitretos de cromo na camada nitretada após este tratamento.

REFERÊNCIAS

- 1 SUN, T. & BELL, T. Plasma surface engineering. *Materials Science and Engineering*, v. 140, p. 419-434, 1991.
- 2 EDENHOFER, B. Physical and metallurgical Aspects of Ion Nitriding”, *Heat Treatment of Metals. Part 1*, v. 1, p. 23-28, 1974.
- 3 PINEDO, C. E. Nitretação por plasma. In: ANAIS DO I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE, Mogi das Cruzes, UMC, 1995, p.13-26.
- 4 PINEDO, C.E.; FRANCO JR., A.R.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Influence of the plasma pre-nitriding surface treatment on wear and adhesion of PVD/TiN coating for the hot work tool steel AISI H13. In: 7th INTERNATIONAL TOOLING CONFERENCE, 2006, TURIM. TOOLING MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS FROM RESEARCH TO MARKET. Turim : Politecnico de Torino, 2006. v. 1. p. 457-463.
- 5 JACK, D. H. “Nitriding”, In: HEAT TREATMENT’73, Proc. Conf., London, UK, 12 - 13 December, 1973, p. 39-50.
- 6 LIGHTFOOT, J. & JACK, D.H. “Kinetics of nitriding with and without compound layer formation”, In: HEAT TREATMENT’73, Proc. Conf., London, UK, 12 - 13 December, 1973, p. 59-65.
- 7 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. Characterization of plasma nitrided case on martensitic stainless steel by scanning electron microscopy. *Acta Microscopica, Supplement A*, v. 1, p.315-316, 2001.
- 8 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n. 2, p. 147-149, 2001.
- 9 PINEDO, C.E. The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement. *Materials & Design*, v. 24, p.131-135, 2003.
- 10 PINEDO, C.E. & MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. *Surface and Coatings Technology*, v. 179, p.119-123, 2004.
- 11 PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. Tratamento térmico e nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420. *Tecn. Metal. Mater. Miner.*, v.8, p.1-5, 2011.
- 12 SEDRIKS, A.J.; *Corrosion of Stainless Steels*, Ed. Wiley- New York, 2nd 1996, 437 p.,
- 13 Card 00-054-0331, 410L – Stainless Steel, Ferrite, “The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)”.

- 14 MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; PINEDO, C.E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 4215-4218, 2006.
- 15 SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 1102-1105, 2009.
- 16 DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys, *International Materials Review*, p.1-34, 2010.
- 17 PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Low temperature nitriding, nitrocarburizing and carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel, *International Heat Treatment and Surface Engineering*, v. 5, p. 73-77, 2011.
- 18 Wu, K.; Liu, G.Q.; Wang, L., Xu, B.F.; Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel, *Vacuum*, v. 84, p. 870-875, 2010.
- 19 KIM, S.K.; YOOA, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL M.P., Characteristics of martensitic stainless steel nitriding a low-pressure RF plasma, *Surface and Coatings Technology*, v. 163-164, p. 380-385, 2003.
- 20 Xi, Y-T.; Liu, D-X.; Dong, H.; Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, *Acta Metallurgica Sinica, Engl. Letter*, v. p. 21, 21-29, 2008.
- 21 Xi, Y-T.; Liu, D-X.; Dong, H.; Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 2577-2583, 2008.