

# MICROESTRUTURA DE CAMADAS NITRETADAS E NITROCEMENTADAS EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO<sup>1</sup>

Frederico Augusto Pires Fernandes<sup>2</sup>  
Luís Carlos Casteletti<sup>3</sup>  
Juno Gallego<sup>4</sup>

## Resumo

A austenita expandida (AE) pode ser formada em aços inoxidáveis austeníticos durante a nitretação a plasma (NIT) em temperaturas mais baixas. Esta fase metaestável possui altos níveis de resistência mecânica e tenacidade se comparado às tradicionais camadas compostas por nitretos, além da excelente resistência à corrosão. Entretanto, a aplicação combinada de N e C ao plasma é mais recente tecnologicamente e seu efeito sobre a relação microestrutura-propriedades das camadas nitro cementadas CNIT ainda é objeto de investigação. Neste trabalho os tratamentos NIT e CNIT foram realizados entre 400°C a 500°C em amostras de aço inoxidável superaustenítico UNS S31254 durante 5 horas. As amostras foram observadas por MO e MET, além de serem analisadas por difração de raios-X. A espessura das camadas variou com a temperatura e foi maior nas amostras nitro cementadas. A presença de AE foi confirmada pelo deslocamento anômalo dos picos difratados por DRX. A presença de nitretos nos tratamentos de baixa temperatura foi confirmada apenas por MET. Partículas arredondadas entre 10 a 15nm mostraram reflexões consistentes com nitretos de cromo CrN. O parâmetro de rede da AE calculado variou entre 0,38 nm a 0,41 nm, dependendo da reflexão {hkl}, valores cerca de 6% a 14% maiores que o parâmetro de rede da austenita não tratada.

**Palavras-chave:** Nitretação; Nitro cementação; Austenita expandida; Microestrutura.

## MICROSTRUCTURE OF NITRIDED AND NITROCARBURIZED LAYERS PRODUCED ON A SUPER-AUSTENITIC STAINLESS STEEL

### Abstract

Plasma nitriding and nitro carburizing have been used to increase both the mechanical strength and the corrosion resistance of surfaces of the superaustenitic stainless steel (SASS) parts. These properties are improved by expanded austenite (EA) that can be formed at lower treating temperatures. EA is a metastable phase due to anisotropic supersaturation of C and/or N, which occupies interstitial positions of the FCC iron lattice. In this work, EA was investigated by OM and TEM microscopy and XRD analysis in SASS samples prepared between 400 to 500°C/5h. The XRD results have confirmed typical anomalous expansion of the lattice parameter of austenite in approximately 10% depending on used reflection. Formation of fine chromium nitrides is observed only in TEM samples, which can be responsible by loss of corrosion resistance of the plasma treated layers.

**Key-words:** Nitriding; Nitro carburizing; SASS; Expanded austenite; Microstructure.

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

<sup>2</sup> Eng. Químico, Doutor em Eng. Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos – SMM/EESC/USP.

<sup>3</sup> Doutor em Eng. Materiais, Professor Titular, Escola de Engenharia de São Carlos – SMM/USP.

<sup>4</sup> Doutor em Eng. Materiais, Professor Adjunto, UNESP – Ilha Solteira – gallego@dem.feis.unesp.br

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis superausteníticos 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 ou nitrocementação por plasma.<sup>(1)</sup> 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.<sup>(2,3)</sup> Tais camadas são conhecidas como fase "S" ou austenita expandida  $\gamma_N$  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.<sup>(4-8)</sup>

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 do nitrogênio e/ou carbono está relacionada à cristalografia da fase S, que mostra um comportamento anômalo na análise por difração de raios-X.<sup>(9-12)</sup> Os espectros de raios-X apresentam um deslocamento anisotrópico para menores ângulos de Bragg daqueles que seriam esperados para a austenita expandida uniformemente. 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 e nitrocementação a plasma foram realizadas em amostras de um aço inoxidável superaustenítico sob diferentes temperaturas. Análise por difração de raios-X confirmou a presença de austenita expandida nas camadas formadas, 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 os tratamentos termoquímicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do aço inoxidável superaustenítico (SASS) 254-SMO (UNS S31254), cuja composição química é mostrada na Tabela 1, foram preparadas a partir de barras laminadas. As concentrações dos elementos químicos discriminados estão em conformidade com a norma ASTM A276-2010. Discos com 20 mm de diâmetro e 3mm de espessura foram usinados e as superfícies usadas para tratamento foram preparadas metalograficamente por lixamento e polimento com alumina. Uma cuidadosa limpeza das superfícies peças foi realizada por plasma (*sputtering*), onde foi empregada uma atmosfera de argônio sob 500 Pa de pressão em uma temperatura 50°C inferior à temperatura de tratamento durante meia hora. Após este ciclo foram usadas ou uma mistura gasosa composta por 80% H<sub>2</sub> - 20% N<sub>2</sub> (v/v) para nitretação (*Plasma Nitriding* - PN) ou 77% H<sub>2</sub> - 20% N<sub>2</sub> - 3% CH<sub>4</sub> (v/v) para

nitrocementação (*Plasma Nitrocarburizing* - PNC). A pressão e o tempo de tratamento foram padronizados em 500Pa e 5 horas, respectivamente. As temperaturas usadas foram 400°C, 450°C e 500°C e foram monitoradas por termopar tipo K. Outros detalhes dos processos de nitretação e nitrocementação a plasma foram relatados em trabalho anterior.<sup>(13)</sup>

**Tabela 1:** Composição química do aço inoxidável superaustenítico (SASS) UNS S31254 (% massa)

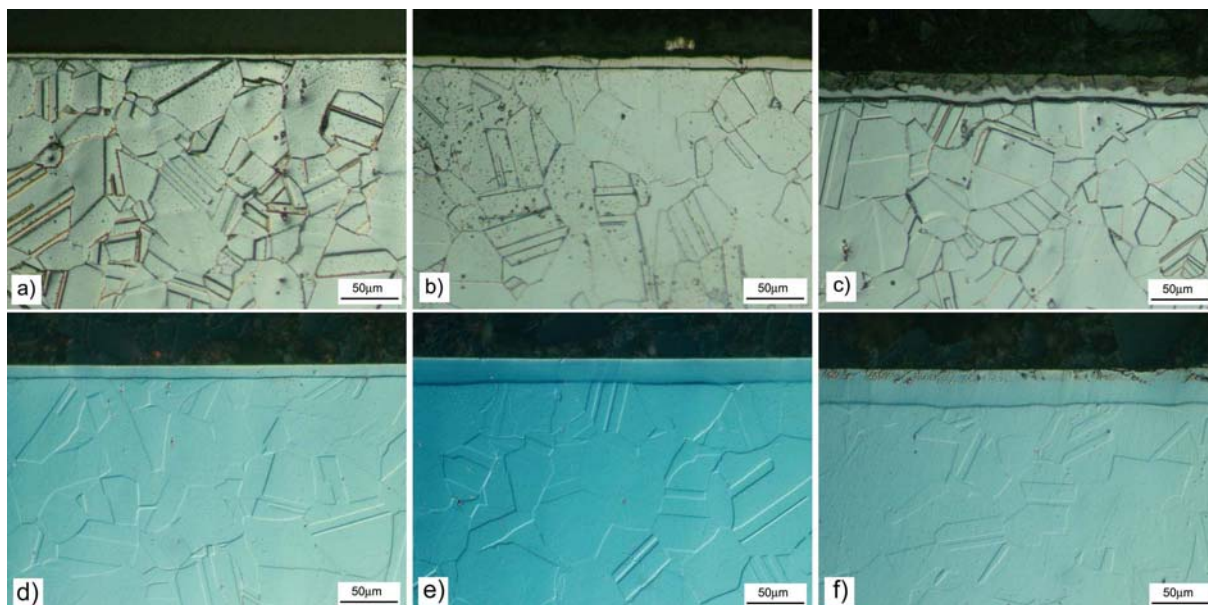
C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,02	0,90	<0,03	<0,01	0,50	20,23	18,25	6,08	0,20

Após os tratamentos de superfície, amostras da seção transversal das camadas PN e PNC foram preparadas por procedimento metalográfico convencional, para posterior análise por microscopia ótica com microscópio Zeiss Axiotech equipado com dispositivo para captura de imagens com alta resolução. A revelação da microestrutura foi conseguida após ataque da superfície polida com água régia (3 HCl : 1 HNO<sub>3</sub> v/v). A determinação da dureza Vickers foi feita com microdurômetro digital Buehler, onde a carga de 50gf foi aplicada em, no mínimo, 6 regiões distintas durante 10s. Para fins estatísticos, a dispersão das medidas é representada doravante pelo desvio-padrão obtido. A caracterização das fases nas camadas foi realizada por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Gergerflex, equipado com tubo de cobre (Cu K $\alpha_1$  = 1,5405Å) 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 (*plan view*) das camadas PN e PNC obtidas a 400°C foram preparadas para observação no microscópio eletrônico de transmissão (MET) Philips CM-120. O afinamento das folhas finas foi feito por polimento eletrolítico em equipamento específico (Struers Tenupol 3). As camadas PN e PNC foram protegidas do ataque eletrolítico por uma camada de esmalte e fita adesiva, sendo o polimento/furo feito apenas do lado do substrato. O eletrólito usado foi uma solução de ácido perclórico (5% v/v) em ácido acético mantido 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 ( $\lambda$  = 0.0335Å) e constante de câmera aferida ( $\lambda L$  = 36.4Å.mm).<sup>(14)</sup>

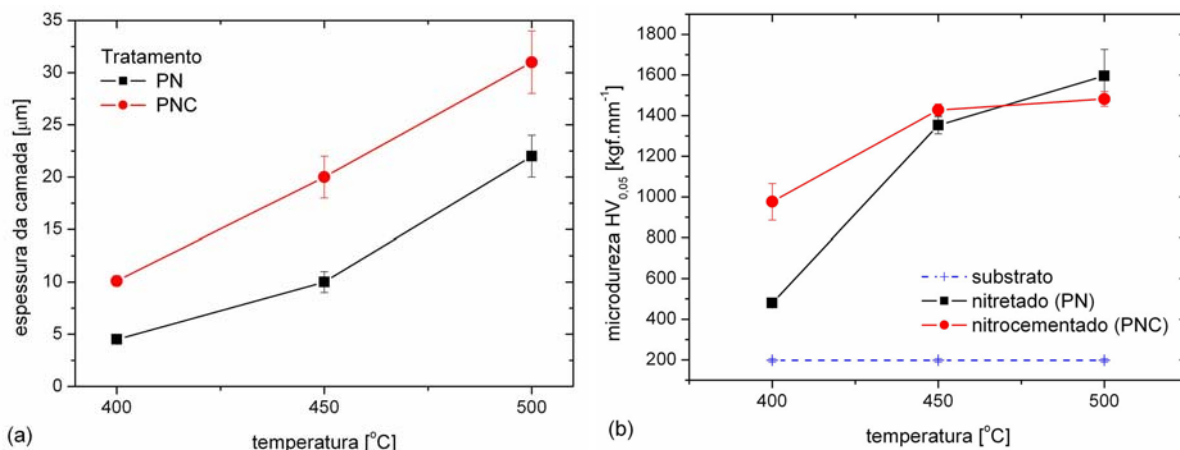
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o aspecto típico da seção transversal das camadas nitretadas e nitrocementadas obtidas no aço SASS após tratamentos feitos a 400°C, 450°C e 500°C durante 5h. Observa-se como substrato a matriz austenítica composta por grãos com morfologia poligonal e tamanho entre 50 a 100 $\mu$ m, muitos deles contendo maclas de recozimento (*annealing twins*). Sobre a superfície das peças foi identificada a formação de camadas uniformes, cuja espessura aumentou com a temperatura de tratamento conforme mostrado na Figura 2(a). Para uma mesma temperatura a nitrocementação gera camadas significativamente mais espessas que as observadas nas amostras nitretadas. Tal resultado foi relacionado ao fato que o carbono apresenta maior difusividade na fase austenítica que o nitrogênio. Além disso, o nitrogênio apresenta grande afinidade química pelo cromo, dificultando a movimentação do intersticial nos sítios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada da austenita.<sup>(7)</sup> A 500°C ocorreu a formação, tanto na nitretação

quanto na nitrocementação, de uma camada complexa mais espessa, 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.



**Figura 1:** Micrografias óticas da seção transversal do aço SASS nitretado (a-c) e nitrocementado (d-f), nas temperaturas de 400°C (a, d), 450°C (b, e) e 500°C (c, f). Ataque metalográfico com água régia. Aumento: 150x.

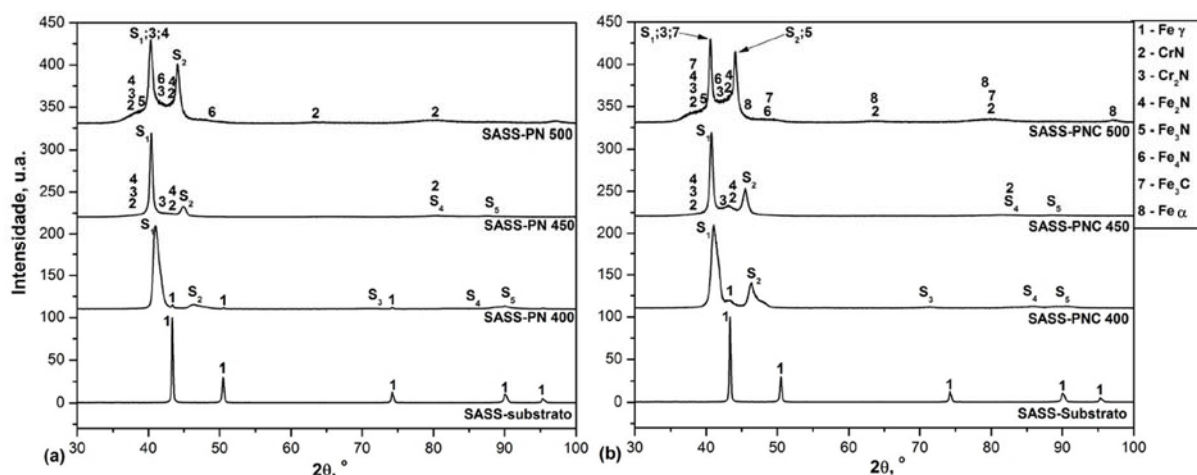


**Figura 2:** Medidas da espessura (a) e da dureza Vickers HV<sub>0,05</sub> (b) das camadas nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC) no aço SASS.

As medidas de microdureza Vickers (Figura 2b), mostram que as camadas formadas pelos tratamentos de nitretação e nitrocementação realizados em temperaturas mais elevadas produzem um considerável aumento no nível de dureza superficial do aço SASS. Isto ocorre devido à supersaturação da superfície do material com elementos intersticiais, carbono e/ou nitrogênio, após o tratamento a plasma. A dispersão das medidas de dureza 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 favorece o trincamento e a formação de microcavidades ao longo

das superfícies preparadas para análise, o que pode causar variações nas medidas de microdureza. As diferenças de dureza entre as camadas nitretadas e nitrocementadas acima de 450°C não são estatisticamente significativas.

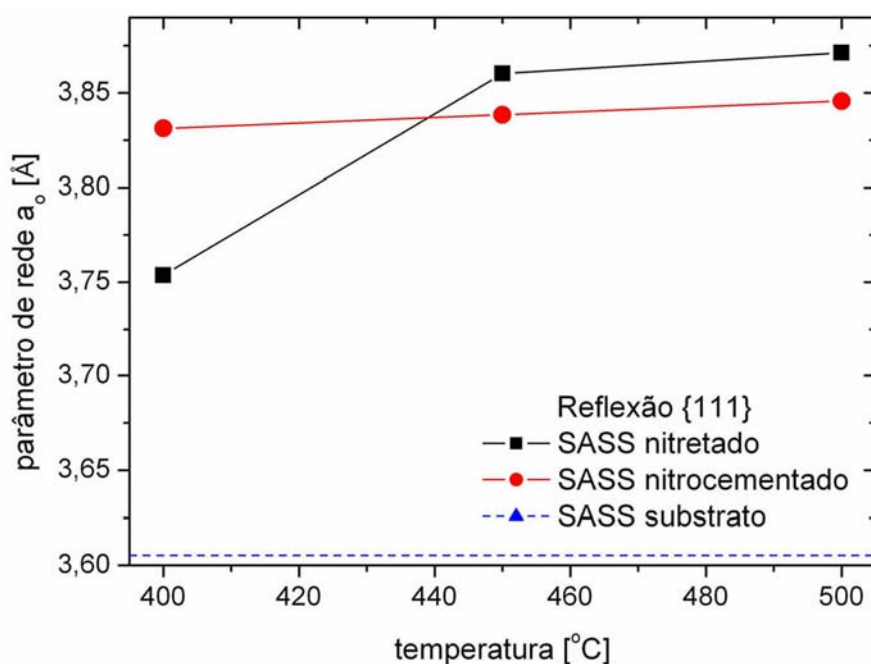
Na Figura 3 são apresentados os padrões de difração de raios X do aço SASS nitretado e nitrocementado por plasma. Verifica-se que as reflexões do substrato revelam picos bem definidos e consistentes com a fase austenita (Fe- $\gamma$ ) determinada na ficha JCPDS 33-0397. As variações de intensidade difratada podem ser explicadas pela ocupação aleatória dos pontos de rede por diferentes átomos substitucionais e pela textura, introduzida pela conformação plástica das barras laminadas usadas no trabalho. Os resultados de difração de raios-X da Figura 3 confirmam os resultados da microscopia ótica e mostram que houve a formação de novas fases nas camadas formadas em temperaturas mais elevadas. Considerando a limitada penetração dos raios-X nas ligas ferrosas (efeito de absorção) e a espessura da camada mais fina (nitretada), estimada em aproximadamente 5 $\mu$ m para o aço SASS tratado a 400°C, é bastante provável que toda a intensidade difratada pelo feixe de raios-X seja proveniente exclusivamente das camadas nitretadas ou nitrocementadas.



**Figura 3:** Difração de raios-X do substrato e das camadas (a) nitretadas - PN e (b) nitrocementadas - PNC obtidas no aço SASS nos tratamentos realizados em 400°C, 450°C e 500°C durante 5 horas.

A austenita expandida é uma fase metaestável frequentemente observada em camadas nitretadas ou nitrocementadas 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. Os valores de 2 $\theta$  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 ultrapassou 1% do valor estabelecido na ficha JCPDS 33-0397, 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. Este comportamento anômalo ainda não foi completamente esclarecido e é objeto de complexos estudos cristalográficos.<sup>(9)</sup>

Nas amostras nitretadas a 400°C houve a formação proeminente de austenita expandida  $\gamma_N$ , mantendo apenas vestígios do substrato. Apesar de possível não há uma significativa intensidade difratada por outras fases, especialmente nitretos, cuja presença pode ser camuflada pelo alargamento dos picos da austenita expandida e/ou pela sua muito pequena fração volumétrica. Na amostra nitretada a 450°C a presença de nitretos ainda não é tão evidente, o que apenas acontece na amostra nitretada a 500°C. Nas amostras nitrocementadas a 400°C e 450°C a intensidade difratada por segundas fases com baixa fração volumétrica também não é evidente, de acordo com as análises realizadas por difração de raios-X. Observando somente a reflexão  $\{111\}_{\gamma_N}$  do aço SASS nitretado e não tratado (Figura 3a), verifica-se que o pico S1  $\{111\}$  referente à fase-S se desloca para menores valores de  $2\theta$  (para a esquerda) no difratograma, com o aumento da temperatura. Inicia-se em 43,44° para substrato e se desloca para ângulos  $2\theta$  correspondentes a 41,64°; 40,44° e 40,32° para as amostras nitretadas em 400°C, 450°C e 500°C, respectivamente. Nas amostras nitrocementadas (Figura 3b) o deslocamento dos picos  $\{111\}$  foi menos acentuado, partindo de 43,44° (substrato) para ângulos  $2\theta$  correspondentes a 40,76°; 40,68° e 40,60° para as amostras nitrocementadas em 400°C, 450°C e 500°C, respectivamente. Tais resultados indicam que o parâmetro de rede está aumentando gradualmente com a temperatura de tratamento, conforme mostrado na Figura 4.

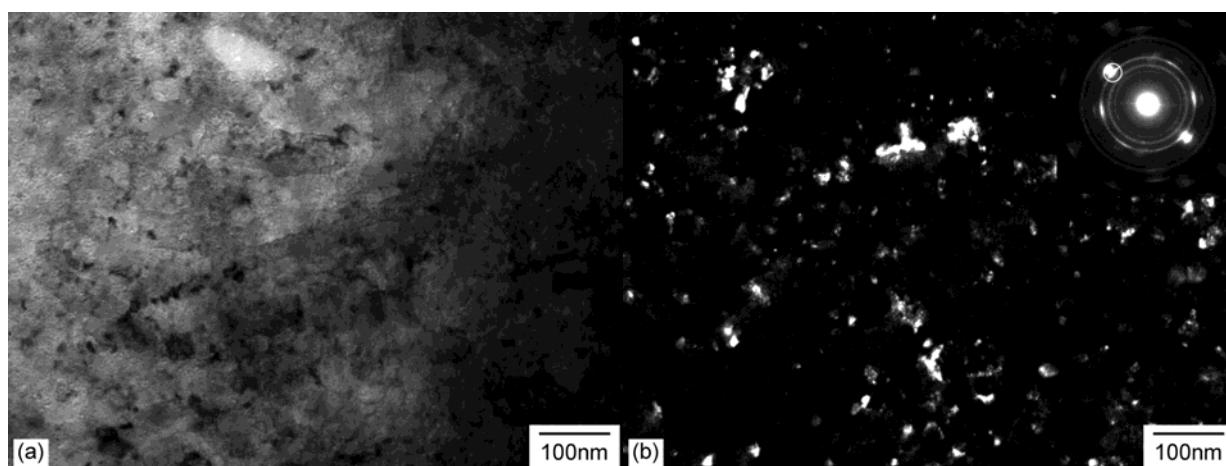


**Figura 4:** Efeito da temperatura sobre a expansão do reticulado cristalino, calculada a partir da reflexão  $\{111\}$  da austenita expandida observada no aço inoxidável superaustenítico UNS S31254 nitretado e nitrocementado.

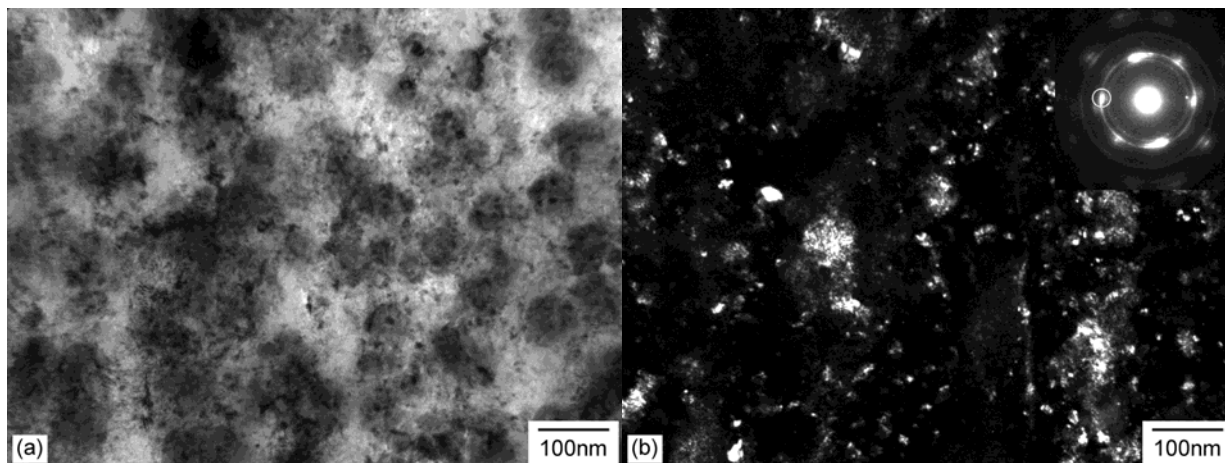
A presença da austenita expandida é caracterizada nos difratogramas DRX por picos alargados (maior *FWHM* - *Full Width at Half Maximum*), deslocados para ângulos de difração  $2\theta$  menores que os observados para a austenita comum. Este comportamento é efeito da introdução de uma quantidade colossal de nitrogênio na austenita, que pode atingir a 40%at e que é bem superior ao limite de solubilidade da matriz (10,3%at).<sup>(15)</sup> A ocupação das posições octaédricas da rede CFC decresce

à medida que a concentração de nitrogênio cai. A difusividade anisotrópica do intersticial<sup>(5)</sup> e o abaixamento da energia para formação das falhas de empilhamento causada pela presença de nitrogênio<sup>(12)</sup> 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 tratamento mais baixas, apesar da supersaturação e da menor energia livre de formação,<sup>(16)</sup> não deve haver intensa nucleação de nitretos de cromo. Estes se formam apenas em temperaturas e tempos de tratamento mais elevados por razões termodinâmicas e cinéticas,<sup>(7)</sup> como mostram os difratogramas DRX da Figura 3 obtidos a 500°C.

A observação de lâminas finas por MET constatou a presença de discordâncias e falhas de empilhamento nas camadas nitretadas e nitrocementadas do aço SASS tratado a 400°C. Os defeitos cristalinos melhoram a mobilidade do nitrogênio, favorecendo a sua introdução e difusão na matriz austenítica.<sup>(11)</sup> A análise de diferentes grãos/regiões por difração de elétrons em área selecionada (SAED) mostrou sistematicamente a formação de difratogramas de pontos (*spots*), consistentes com uma estrutura monocristalina cúbica de face centrada. A camada nitretada mostra uma microestrutura uniforme (Figura 5a). O difratograma de anéis obtido nesta região indica a existência de um grande número de pequenas partículas onde a abertura de área selecionada (SAD) foi posicionada. De fato, a Figura 5(b) apresenta em campo escuro um grande número de pequenas partículas arredondadas (10 nm – 15 nm) de nitretos de cromo cúbico (CrN) na camada nitretada. Estas partículas não foram identificadas por difração de raios-X devido a sua fração volumétrica muito pequena. Resultados similares foram obtidos por MET em amostras da camada nitrocementada, Figura 6(a). A observação de intensos arcos nos anéis do padrão de difração de elétrons sugere que nitretos de ferro e cromo muito finos estão presentes na camada e que estas partículas apresentam textura/orientação preferencial com a matriz de austenita expandida (Figura 6(b)).



**Figura 5:** micrografias MET em campo claro (a) e campo escuro (b) tiradas da camada nitretada a 400°C/5h/5mbar. A reflexão usada para gerar a imagem em campo escuro está indicada no difratograma SAED.

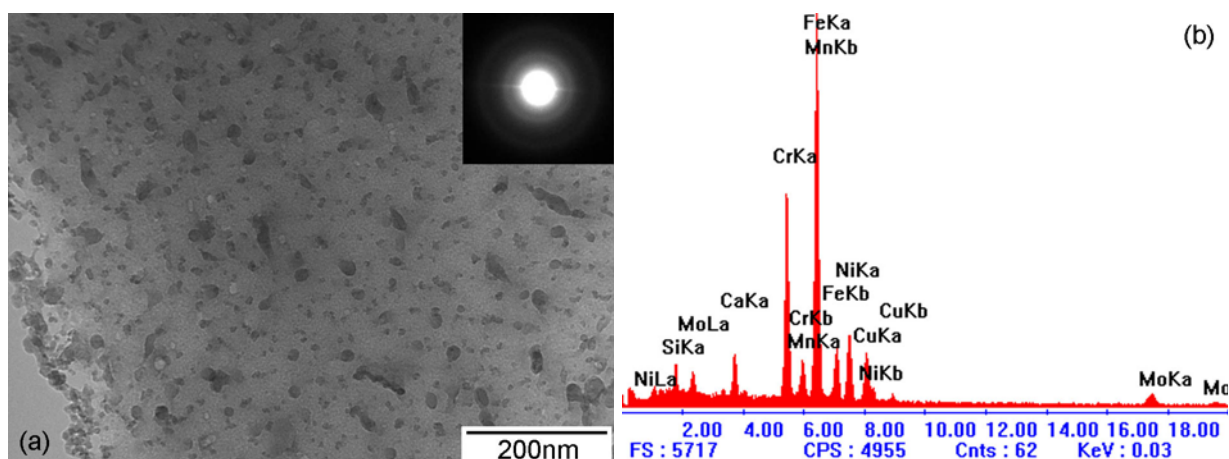


**Figura 6:** micrografias MET em campo claro (a) e campo escuro (b) tiradas da camada nitrocementada a 400°C/5h/5mbar. A reflexão usada para gerar a imagem em campo escuro está indicada no difratograma SAED.

Cálculos envolvendo vários difratogramas permitiram estimar a expansão do parâmetro de rede entre 7% a 11%, se comparado com a austenita não tratada. 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.<sup>(14)</sup> É também possível que haja diferenças na concentração de intersticiais (nitrogênio e/ou carbono) em cada grão, resultado da difusão anisotrópica do intersticial.<sup>(5)</sup> Além de provocar a formação de feixes difratados difusos nos difratogramas SAED, a maciça introdução de intersticiais causou maclação da austenita expandida devido à elevadas tensões elásticas de compressão. 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. É importante destacar que as reflexões {200} também apresentaram comportamento anômalo nos difratogramas, similar ao verificado por difração de raios-X. Os parâmetros de rede calculados por difração de elétrons foram maiores que os determinados por difração de raios-X. Tal comportamento foi atribuído ao efeito do substrato sobre a tensão residual compressiva resultante dos tratamentos termoquímicos, pois nas amostras analisadas por difração de elétrons houve um alívio dessas tensões com a remoção do substrato para a obtenção de lâminas finas para microscopia eletrônica de transmissão.<sup>(17,18)</sup>

A falta de cristalinidade (amorfização) da austenita expandida foi observada em regiões esparsas das camadas nitretadas e nitrocementadas, como mostra o exemplo da Figura 7(a). Este tipo de estrutura apresenta tipicamente um contraste monótono, sendo cristalograficamente confirmada pela análise por difração de elétrons. A natureza metálica das regiões amorfas foi comprovada por microanálise (Figura 7b), onde se verifica a presença de Cr, Ni e Mo - elementos típicos do aço SASS. Os difratogramas SAED mostram a presença de anéis compostos por halos largos e difusos. Esta rara e localizada perda de cristalinidade pode ser atribuída ao efeito do processo de introdução maciça de intersticiais na matriz ferrosa, combinada com a baixa difusividade de elementos de liga substitucionais, como o cromo, nas temperaturas de tratamento mais baixas.<sup>(19)</sup>





**Figura 7:** Micrografia MET em campo claro mostrando aspecto de uma região amorfa da camada nitrocementada a 400°C/5h/5mbar. A amorfização foi confirmada pelos halos difusos no difratograma em (a) e a sua natureza metálica comprovada pela microanálise EDS em (b).

#### 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho obteve-se austenita expandida no aço superaustenítico UNS S31254 nitretado e nitrocementado entre 400°C e 500°C durante 5 horas. A nitrocementação promoveu a formação de camadas mais espessas que as nitretadas, sendo sua dureza PNC significativamente superior a 400°C. A análise por DRX mostrou que a austenita expandida possui uma estrutura cristalina expandida de forma anômala, onde o parâmetro de rede estimado pela reflexão {111} foi significativamente menor que o obtido com o pico difratado {200}. A expansão do reticulado cristalino aumentou com a temperatura do tratamento de superfície, sendo ligeiramente menor nas camadas nitrocementadas em temperaturas mais elevadas. O aumento no parâmetro de rede da austenita expandida chegou a 6,7% e 7,4% nas camadas nitrocementadas e nitretadas, respectivamente. Amorfização das camadas nitretadas e nitrocementadas raramente foi observada por MET. A introdução colossal de intersticiais foi responsável pela formação de defeitos cristalinos e precipitados finos, identificados apenas por microscopia eletrônica de transmissão, que foram responsáveis por um significativo aumento na dureza das camadas formadas.

#### 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.
- 19 COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; SHORT, K. T.; TENDYS, J.; LI, X. and SAMANDI, M. "Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation". *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, 1995, pp. 417-424.