

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência de Tratamentos Termoquímicos por Difusão a Plasma no Desempenho do Aço Inoxidável Austenítico AISI 316 Frente ao Desgaste e Corrosão.

Reinaldo B. de Oliveira Jr¹, Stephano P. T. Piva², Mônica M. A. M. Schwartzman³, G. Cristina D. Godoy⁴

Abstract

The AISI 316 austenitic stainless steel was treated by plasma process in low pressure D.C triode discharge; carburising and combination of carburising and nitriding (system processed sequentially). Both treatments have produced hardness increasing, formation of expanded austenite and improved wear and corrosion resistance. The wear rate in dry pin on disc configuration, of substrate, carburised specimen and carburised plus nitrided specimen were, respectively, $1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$, $4,45 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$ and $6,50 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$. The corrosion potential (E_{corr}) in anodic polarization electrochemical test in 3,5 % NaCl solution were, 0,33 V_{Ag/AgCl}; 0,35 V_{Ag/AgCl} and 0,39 V_{Ag/AgCl}, for the substrate, carburised specimen and carburised plus nitrided specimen, respectively.

Keywords: corrosion, wear, plasma diffusion.

Resumo

O aço inoxidável AISI 316 foi submetido a dois tratamentos por plasma em configuração triodo; carbonetação e sequencial, isto é, carbonetação seguida de nitreção. Ambos os tratamentos possibilitaram o aumento da dureza, a formação da austenita expandida e um aumento na resistência ao desgaste e corrosão em relação ao substrato. As taxas de desgaste em configuração pino sobre disco a seco, do substrato, do sistema carbonetado e do sequencial foram, respectivamente, $1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$, $4,45 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$ e $6,50 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$. Os potenciais de corrosão medidos em polarização anódica potenciodinâmica em 3,5 % NaCl foram, 0,33 V_{Ag/AgCl}; 0,35 V_{Ag/AgCl}; e 0,38 V_{Ag/AgCl}, para o substrato, sistema carbonetado e sequencial, respectivamente.

Palavras-chave: corrosão, desgaste, difusão a plasma.

¹Doutorando, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG

²Graduando, Engenharia Metalúrgica, UFMG

³Dra., Engenharia Química, CDTN

⁴Dra., Engenharia Metalúrgica, UFMG

Introdução

É bastante conhecido o fato de que os aços inoxidáveis austeníticos apresentam baixo limite de escoamento, embora possuam taxa de encruamento alta devido às falhas de empilhamento características de uma estrutura CFC (cúbica de face centrada). Mesmo apresentando excelente resistência à corrosão em vários meios, é notória a baixa resistência ao desgaste destes materiais. Quando em contato com outros materiais e/ou consigo mesmo apresentam desgaste severo devido a fortes junções produzidas entre as superfícies em contato e severa deformação plástica superficial (1,2). Estes aços são largamente usados como materiais resistentes à corrosão sob várias condições ambientais em vários setores da indústria, porém, em aplicações onde também se exige alta resistência ao desgaste e fricção estes aços não são recomendados, principalmente devido à baixa dureza. Por esta razão, técnicas de engenharia de superfície para a melhoria destas propriedades têm sido desenvolvidas (tratamentos por difusão termoquímica a plasma) (3-15). Pretende-se aumentar a dureza e a resistência ao desgaste do aço AISI 316 sem o comprometimento da resistência à corrosão, desta forma, ampliar as aplicações de tal aço. Espera-se que se desenvolva um processo tecnológico que possibilite a utilização com maior desempenho de ligas austeníticas de baixa resistência mecânica em aplicações que envolvam desgaste, fricção e corrosão.

Neste trabalho, é proposto o estudo de desgaste e corrosão de três sistemas: o substrato (aço inoxidável AISI 316), o aço AISI 316 carbonetado a plasma e o sistema sequencial (aço AISI 316 carbonetado e nitretado) a plasma. O processo foi conduzido a baixas temperaturas ($< 475\text{ }^{\circ}\text{C}$) minimizando a formação de carbonetos e/ou nitretos de cromo que possam vir comprometer a resistência à corrosão. A formação de uma superfície monofásica e com presença de uma austenita supersaturada com N e/ou C (austenita expandida), tem levado a diminuição do desgaste adesivo e severo (3,4). Uma configuração triodo foi utilizada no reator para a garantia da realização deste processo com maior eficiência e, conseqüentemente, em menor tempo. Medidas de indentação instrumentada, difração de raios X (DRX), microscopia de varredura por elétrons (MEV), desgaste pino sobre disco, perfilometria 3D e polarização anódica potenciodinâmica foram realizados para tal estudo.

Corpo do Trabalho

Experimental

Discos de 10 mm de espessura e 38 mm de diâmetro foram lixados até grana 1200 e polidos em pasta de diamante até $1\text{ }\mu\text{m}$. O tratamento a plasma foi realizado na TECVAC (Inglaterra) em configuração triodo e baixa pressão ($0,1\text{ Pa} - 1,0\text{ Pa}$). A carbonetação foi feita em quatro horas sob uma temperatura de $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ em plasma de CH_4 . O tratamento sequencial consistiu de carbonetação a $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas seguida imediatamente de nitretação por duas horas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ em plasma de N_2 e H_2 .

As medidas de indentação instrumentada para a verificação da dureza foram realizadas com o indentador Berkovich sob várias forças aplicadas: 1900 mN, 1000 mN, 600 mN, 300 mN, 200 mN, 100 mN, 50 mN e 25 mN. O tempo de aplicação da carga máxima foi de 5 s. Medidas de difração de raios X θ -2 θ foram realizadas com a radiação Cu K α com o uso do difratômetro Rigaku modelo SA-HFM3. As imagens transversais foram obtidas por microscopia de varredura por elétrons sob uma tensão de 20 kV após polimento até 1 μ m e ataque com “água régia”. Os ensaios de desgaste pino sobre disco sem lubrificação foram conduzidos sob aplicação de força normal de 15 N, velocidade tangencial de 0,2 m/s, distância de deslizamento de 2000 m e o contra-corpo foi uma esfera de WC-Co de 6 mm de diâmetro. O volume desgastado foi medido por perfilometria 3D com ponta de 2 μ m/90°, área de varredura (15 x 15) mm², espaçamento de 0,5 μ m, passo de 100 μ m, velocidade de 500 μ m/s e amplitude de movimento de 8,8 nm a 579 μ m. O ensaio eletroquímico de corrosão foi realizado em uma *Flat Cell* modelo K0235 e potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20, as condições utilizadas foram: velocidade de varredura de 1 mV/s, tempo de espera para o equilíbrio de 3000 s, contra-eletródo de Ag/AgCl, temperatura ambiente, aerado, área exposta de 1 cm² e em solução de 3,5 % NaCl.

Resultados e Discussão

As FIG. 1, 2 e 3 representam as imagens por MEV transversal do substrato, sistema carbonetado e sistema sequencial, respectivamente. As imagens foram obtidas por elétrons secundários sob tensão de 20 kV e ampliação de 1000x. As setas indicam a profundidade da camada modificada. A camada carbonetada possui espessura de 14 μ m (FIG.2); a primeira camada do sistema sequencial possui espessura de 2 μ m e corresponde a camada nitretada, a segunda camada corresponde a camada carbonetada e possui espessura de 6 μ m (FIG.3).

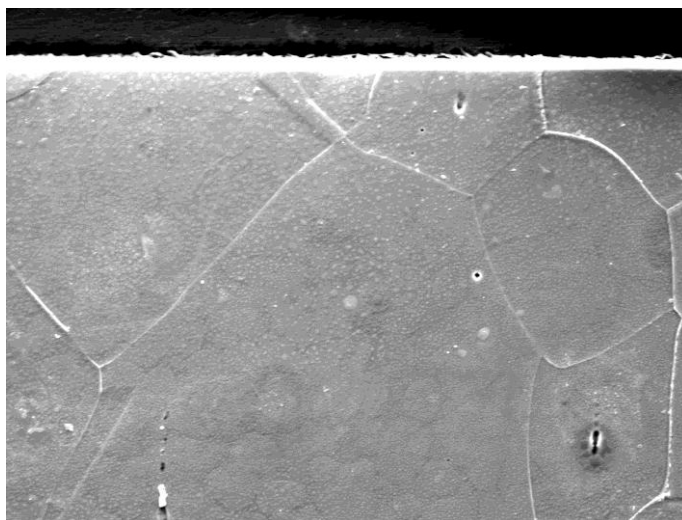


FIGURA 1 – Substrato (1000x).

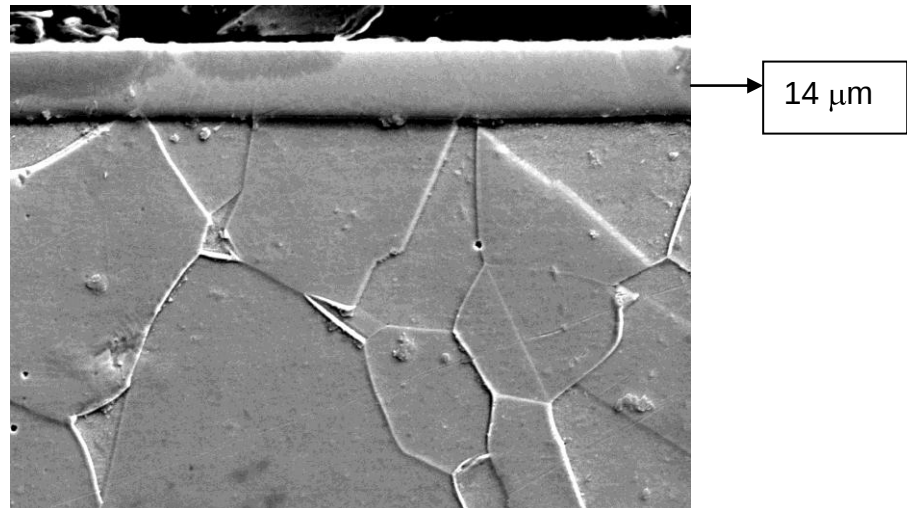


FIGURA 2 - Sistema carbonetado (1000x).

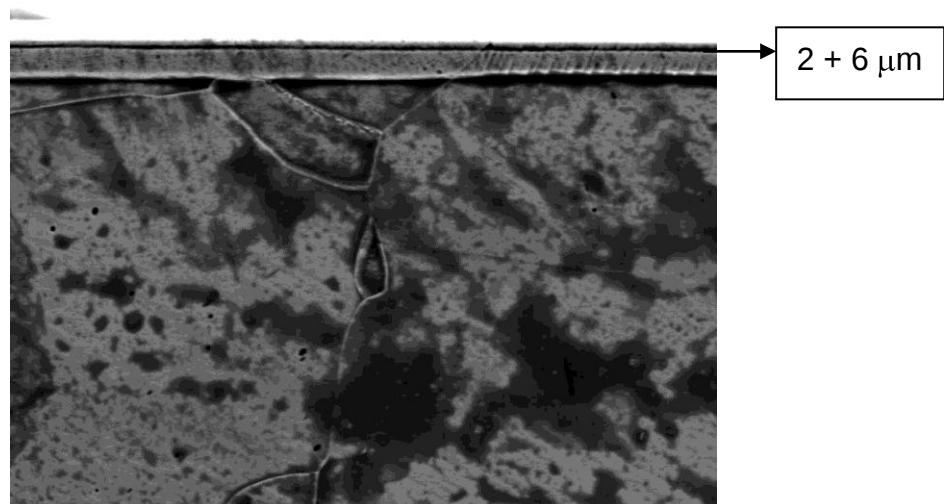


FIGURA 3 - Sistema sequencial (1000x).

Embora o limite de solubilidade do C na austenita é menor do que o do N, desde que o C possui maior tamanho atômico e ocupa as mesmas posições intersticiais que o N, o carbono se difunde com maior facilidade na austenita, o que resulta em camadas mais espessas (16,17). A difusão do C na austenita é mais fácil porque a energia de interação Cr-C é menor do que Cr-N; 0,107 eV e 0,193 eV, respectivamente (modelo de “trap”) (18,19).

Os resultados de DRX (FIG.4) mostraram que ambos os sistemas modificados apresentaram a estrutura conhecida como austenita expandida, isto é, solução intersticial supersaturada de N e/ou C na rede da austenita. Os picos identificados como S1 ($2\theta \cong 40^\circ$) e S2 ($2\theta \cong 46^\circ$) com radiação $\text{CuK}\alpha$ correspondem a austenita (11,14,20); o deslocamento para menores

ângulos em relação aos picos referentes ao substrato significa a expansão da rede, de acordo com a lei de Bragg. Sendo a solubilidade do N na austenita maior que a do C, isso explica o fato da maior expansão da rede no sistema sequencial. Blawert *et al.* (16) realizaram o processo PI³® (*Plasma Imersion Ion Implantation*) no aço AISI 304 e verificaram uma supersaturação de $\cong 7,0$ %wt (25 %at.) para o N e de $\cong 1,6$ %wt (5,6 %at.) para o C. Sun *et al.* (4,11,21) registraram uma concentração de C de 3 %wt na austenita expandida de um aço AISI 316 que havia passado pelo processo de carbonetação a plasma. As diferentes quantidades de N e C em solução sólida também podem ser explicadas pela intensidade da interação entre Cr-N e Cr-C. Williamson (22) notou que a forte interação do N com o Cr resultou no aprisionamento de N nos sítios de Cr e a consequente maior supersaturação do N, mas reduzida difusividade em comparação ao C. A austenita expandida proporciona ao material maior dureza, resistência ao desgaste e em muitos casos, maior resistência à corrosão (3,4,8,15,23-32).

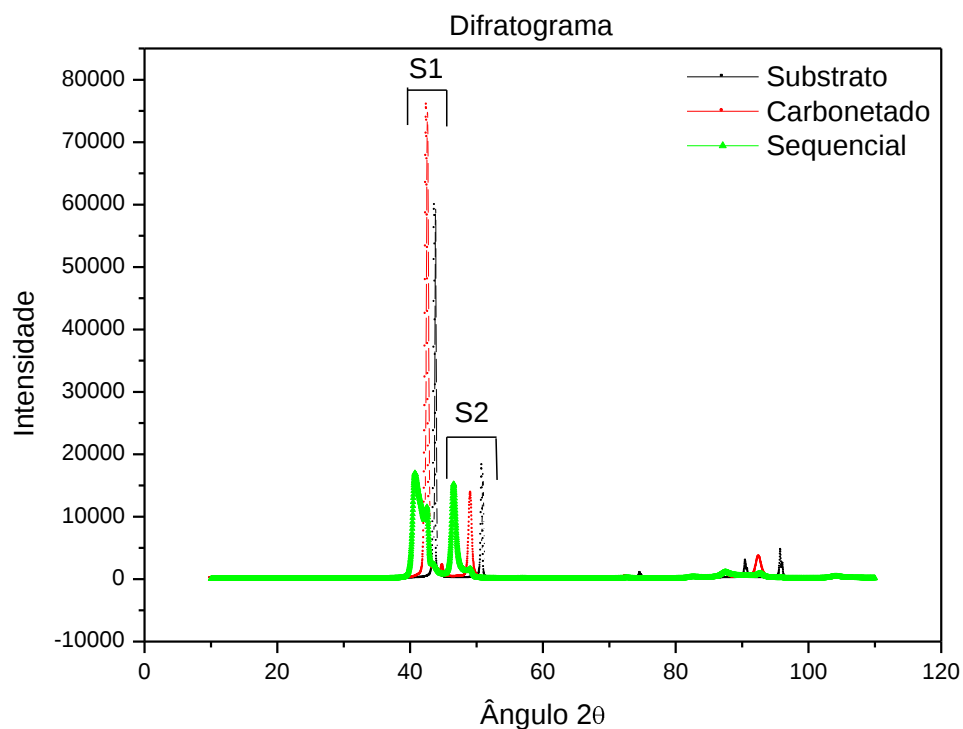


FIGURA 4 - Difratograma representando a austenita expandida (S1 e S2) dos sistemas modificados a plasma.

O aumento da dureza foi confirmado por medidas de indentação instrumentada. Ambos os tratamentos proporcionaram um aumento significativo da dureza em relação ao substrato. O sistema carbonetado foi mais duro que o sistema sequencial exceto em um nível menor de força (< 200 mN). Isto ocorre porque a camada nitretada, embora menos espessa, é mais dura que a carbonetada (8,16,33), e em menores profundidades de indentação (menores

forças), a dureza medida é predominantemente da camada nitretada, já que esta se encontra em menor profundidade. A maior dureza da camada nitretada também é explicada por meio da maior supersaturação. Nas tabelas 1 e 2, HIT representa a dureza de indentação e $H_{m\acute{a}x}$ representa a profundidade máxima de indentação.

TABELA 1- Dureza de indentação.

Força (mN)	HIT (GPa) Substrato	HIT (GPa) Carbonetado	HIT (GPa) Sequencial
1900	$1,74 \pm 0,09$	$3,9 \pm 0,4$	$3,47 \pm 0,09$
1000	$1,91 \pm 0,09$	$5,6 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,2$
600	$2,13 \pm 0,09$	$7,9 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,3$
300	$2,1 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,6$	$8,2 \pm 0,6$
200	$2,3 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,9$	12 ± 1
100	$2,1 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,8$	13 ± 1
50	$2,35 \pm 0,08$	10 ± 2	14 ± 3
25	$2,5 \pm 0,1$	13 ± 3	15 ± 4

TABELA 2 - Profundidade máxima de indentação.

Força (mN)	$H_{m\acute{a}x}$ (μ m) Substrato	$H_{m\acute{a}x}$ (μ m) Carbonetado	$H_{m\acute{a}x}$ (μ m) Sequencial
1900	$6,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,3$	$5,06 \pm 0,08$
1000	$4,76 \pm 0,09$	$2,96 \pm 0,09$	$3,43 \pm 0,07$
600	$3,49 \pm 0,07$	$1,98 \pm 0,07$	$2,39 \pm 0,07$
300	$2,49 \pm 0,08$	$1,27 \pm 0,04$	$1,39 \pm 0,04$
200	$1,96 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,06$
100	$1,44 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,03$
50	$0,96 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,03$
25	$0,67 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,03$

Na FIG. 5 é mostrado o gráfico comparativo das durezas dos três sistemas.

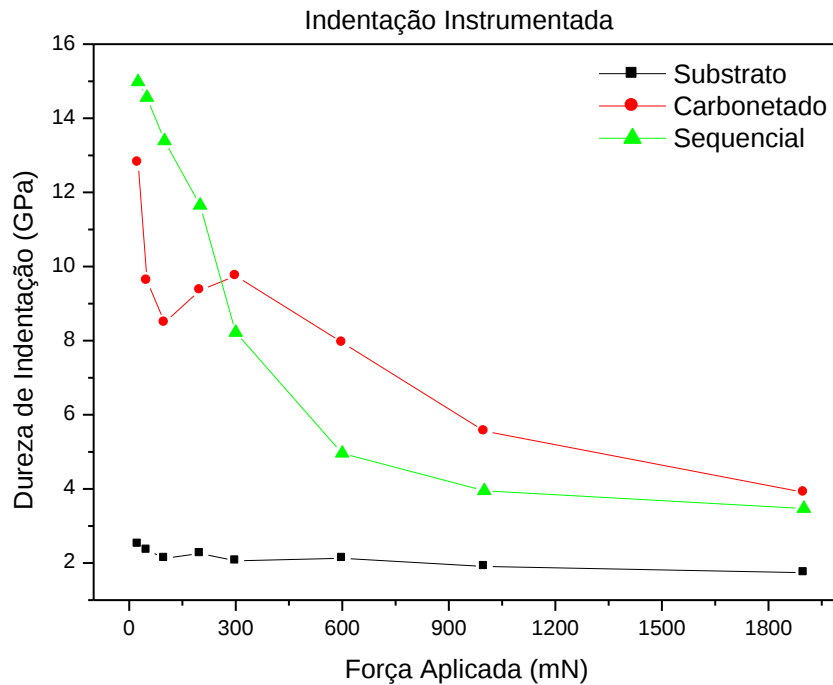


FIGURA 5 - Dureza de indentação sob várias forças aplicadas.

As imagens por microscopia óptica das trilhas de desgaste juntamente com a análise de perfilometria para o cálculo do volume desgastado são apresentadas na FIG. 6.



FIGURA 6 - Microscopia óptica para comparação qualitativa das trilhas de desgaste do substrato (a), sistema carbonetado (b) e sequencial (c).

As imagens (ver FIG. 7, 8 e 9) e os volumes desgastados calculados por meio da perfilometria 3D mostraram que o sistema carbonetado possui maior resistência ao desgaste.

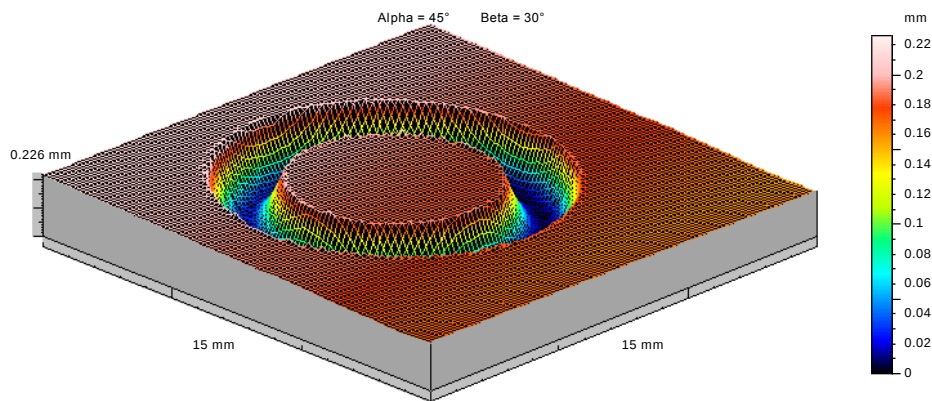


FIGURA 7 - Trilha de desgaste do aço AISI 316 obtida por perfilometria 3D.

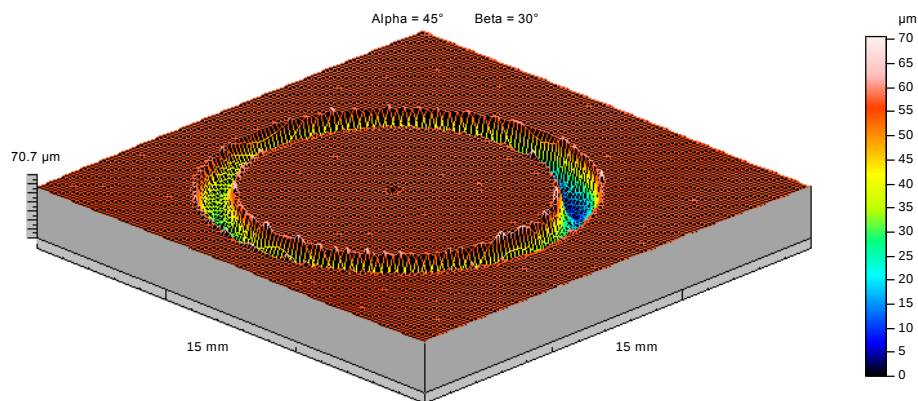


FIGURA 8 - Trilha de desgaste do sistema carbonetado obtida por perfilometria 3D.

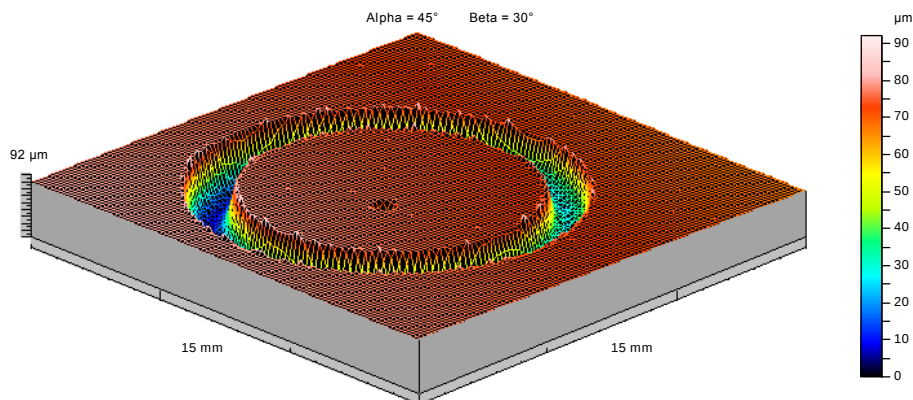


FIGURA 9 - Trilha de desgaste do sistema sequencial obtida por perfilometria 3D.

As taxas de desgaste foram calculadas a partir da equação de Archard (34),

$$Q = V/S \quad \text{eq. (1),}$$

onde Q é a taxa de desgaste, V é o volume desgastado e S é a distância de deslizamento. No caso específico do experimento, S = 2000 m.

TABELA 3 - Comparação quantitativa do volume e taxa de desgaste dos sistemas estudados.

Sistema	Volume desgastado (mm³)	Taxa de desgaste (mm³/m)
Substrato	3,9 ± 0,6	1,95 x 10⁻³
Carbonetado	0,89 ± 0,01	4,45 x 10⁻⁴
Sequencial	1,3 ± 0,3	6,50 x10⁻⁴

A camada carbonetada, apesar de ser menos dura, é mais espessa, oferecendo maior resistência ao desgaste nas condições experimentais utilizadas (força normal de 15 N e velocidade tangencial de 0,2 m/s). O fato de se conseguir maior profundidade de endurecimento utilizando-se C ao invés de N pode garantir maior capacidade de suportar carga, assim, a camada modificada por C, sendo mais espessa, faz com que esta seja mais conveniente para suportar cargas mais altas (16). Thaiwatthana *et al.* (20) e Saklakoglu *et al.* (32) realizaram processos a plasma envolvendo C e N sobre o aço AISI 316 e concluíram que a camada nitretada é mais resistente ao desgaste em cargas relativamente mais baixas devido à maior dureza, enquanto a camada carbonetada possui maior resistência ao desgaste em maiores níveis de carga devido a maior espessura. Além disso, segundo esses autores, a camada nitretada se comportou melhor em ensaios de abrasão enquanto a camada carbonetada se comportou melhor em ensaios de fadiga.

As medidas de polarização anódica potenciodinâmica também mostraram efeitos benéficos do tratamento a plasma. O potencial de corrosão tanto do sistema carbonetado como do sequencial foi praticamente igual ao do substrato (ver FIG.10). Os potenciais de corrosão do substrato, sistema carbonetado e sequencial foram respectivamente; 0,33 mV_{Ag/AgCl}; 0,35 V_{Ag/AgCl} e 0,38 V_{Ag/AgCl} com uma incerteza de 1 %. Comportamento semelhante foi encontrado por muitos autores em aços da série AISI 300:

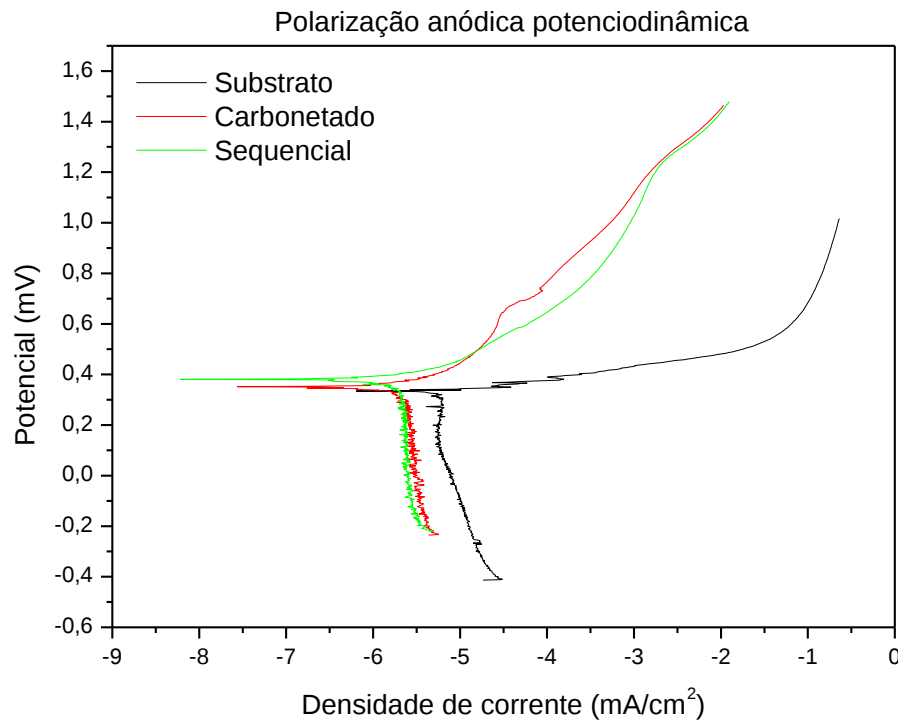


FIGURA 10 - Comparação dos potenciais de corrosão do substrato, sistema carbonetado e sequencial.

S. Thaiwatthana *et al.* (35) estudaram as propriedades de corrosão do aço AISI 316 submetido aos processos de nitretação e carbonetação a plasma. O objetivo foi comparar a austenita expandida por N (γ_N) com a austenita expandida por C (γ_C). Ambas apresentaram superior resistência à corrosão comparada ao aço AISI 316.

Y. Sun e E. Haruman (36) realizaram processo híbrido (plasma constituído de N_2 , H_2 e CH_4) sobre o aço AISI 321. Entre os vários experimentos realizados sobre o aço tratado, também foram feitos ensaios de polarização anódica em 3 % de NaCl e eletrodo de referência SCE. Após o tratamento híbrido (80 % N_2 + 5 % CH_4 + 15 % H_2), a curva de polarização anódica foi deslocada em direção a menores valores de densidade de corrente; várias ordens de magnitude mais baixa comparado ao substrato. A superfície tratada permaneceu no estado passivo mesmo em potenciais da ordem de 1,200 $V_{Ag/AgCl}$.

Y. Sun (37,38) realizou nitretação, carbonetação e o processo híbrido (implantação simultânea de N e C) a plasma sobre os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 316 e AISI 321. As superfícies dos aços tratados pelo processo híbrido mostraram um comportamento de corrosão bastante semelhante, evidenciando que a incorporação de N e C na rede austenítica dos aços inoxidáveis contribui para um grande aumento na resistência à corrosão.

Conclusões

Amostras de aço inoxidável AISI 316 em forma de discos de 38 mm de diâmetro e 10 mm de espessura foram tratadas por difusão termoquímica a plasma em configuração triodo. Os processos de carbonetação e sequencial, isto é, carbonetação seguida imediatamente de nitretação foram realizados. Os parâmetros do processo foram escolhidos de forma a minimizar a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de cromo; tal precipitação pode prejudicar o desempenho do aço frente ao desgaste e corrosão.

A profundidade de modificação da camada carbonetada foi 14 μm e no sistema sequencial foi 2 μm de camada nitretada seguida de 6 μm de camada carbonetada.

Resultados de DRX mostraram que ambos os tratamentos a plasma ocasionaram a expansão da rede austenítica e, conseqüentemente, o aumento da dureza comparada ao substrato o qual foi verificado por indentação instrumentada.

Medidas por perfilometria 3D nas trilhas de desgaste após o ensaio pino sobre disco foram realizadas para o cálculo da taxa de desgaste. O substrato apresentou taxa de $1,95 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ enquanto os sistemas carbonetado e sequencial apresentaram taxas respectivamente de $4,45 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$ e $6,50 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

Os tratamentos a plasma foram benéficos também para a corrosão. O potencial de corrosão praticamente não se alterou em relação ao valor do substrato. Potenciais de 0,33 V_{Ag/AgCl}; 0,35 V_{Ag/AgCl} e 0,38 V_{Ag/AgCl} foram medidos para o substrato, sistema carbonetado e sistema sequencial, respectivamente.

Estes resultados evidenciaram que a incorporação de N e C na rede austenítica do aço inoxidável AISI 316 contribuiu para o aumento da dureza e das resistências ao desgaste e à corrosão.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- (1) K.L. Hsu, T.M. Ahn, D.A. Rigney. Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels. *Wear* **60**, 13 (1980).
- (2) R.D. Whittle, V.D. Scott. Sliding-wear evaluation of nitrided austenitic alloys. *Met. Technol.* **11**, 231 (1984).
- (3) Y. Sun, X. Li, T. Bell. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. *Surf. Eng.* **15**, 49 (1999).
- (4) Y. Sun, T. Bell. Dry sliding wear resistance of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel. *Wear* **253**, 689 (2002).
- (5) K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Netsu Shori **25**, 191 (1985).

(6) Z.L. Zhang, T. Bell, Surf. Eng. 1, 131 (1985).

(7) N. Yamauchi, N. Ueda, K. Demizu, A. Okamoto, T. Sone, K. Oku, T. Kouda, K. Ichii, K. Akamatzu, Proc. Int. Curr. Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel, 2001, p. 247.

(8) M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone. Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding. Surf. Coat. Technol. 200/1-4, 507 (2005).

(9) M. Tsujikawa, D. Yoshida, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone. Surface modification of SUS304 stainless steel using carbon push-ahead effect by low temperature plasma nitriding. Mater. Trans. 46, 863 (2005).

(10) M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Y. Hirose. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. Surf. Coat. Technol. 193/1-3, 309 (2005).

(11) Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell. Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel. Mater. Sci. Technol. 15, 1171 (1999).

(12) J.R. Davis, ASM Handbook, vol. 5, ASM International, Materials Park, Ohio, 1994, p. 741-761.

(13) E. Rolinski, Surf. Eng. 3, 35 (1987).

(14) K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Tech. Rep. Kansai Univ. 27, 135 (1986).

(15) E. Menthe, K.T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. Surf. Coat. Technol. 74-75, 412 (1995).

(16) C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jirásková, O. Schneeweiss. Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI^3 . Surf. Coat. Technol. 136, 181 (2001).

(17) C. Blawert, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, V. Perina. Characterisation of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189. Surf. Coat. Technol. 128-129, 219 (2000).

(18) W. Möller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Günzel, E. Richter. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. Surf. Coat. Technol. 136, 73 (2001).

(19) S. Mändl, B. Rauschenbach. Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation. J. Appl. Phys. 91, 9737 (2002).

- (20) S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell. Comparison studies on properties of nitrogen and carbon S phase on low temperature plasma alloyed AISI 316 stainless steel. *Surf. Eng.* 18, 433 (2002).
- (21) Y. Sun. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. *J. Mater. Proc. Technol.* 168, 189 (2005).
- (22) D.L. Williamson, O. Öztürk, R. Wei, P.J. Wilbur. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surf. Coat. Technol.* 65, 15 (1994).
- (23) Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis, *Heat Treat. Met.* 26 (1), 9 (1999).
- (24) B. Larisch, U. Brusky, H.J. Spies. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. *Surf. Coat. Technol.* 116-119, 205 (1999).
- (25) S. Amiri, M. Moradshahi. Influence of different layer microstructures induced by different gas compositions on corrosion behavior of plasma nitrided stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 201, 7375 (2007).
- (26) J.M. O'Brien, *ASM Handbook, Heat Treatment 2nd ed.* Ohio, ASM International, 1996, vol. 4, p. 420-424.
- (27) R. Grün, H.J. Günther. Plasma nitriding in industry—problems, new solutions and limits. *Mater. Sci. Eng. A* 140, 435 (1991).
- (28) K. Sato, Y.I. Takahashi, T. Yamazaki, Y. Nitoh. *Surface layers produced by ion nitriding of austenitic Fe-Mn-Al alloys and the effects on hardness and corrosion resistance.* *J. Mater. Sci.* 23, 4445 (1988).
- (29) W. Gräfen, B. Edenhofer. New developments in thermo-chemical diffusion processes. *Surf. Coat. Technol.* 200, 1831 (2005).
- (30) A. Matthews, A. Leyland. Hybrid techniques in surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 71, 88 (1995).
- (31) K.J. Stevens, A. Parbhu, J.Soltis. Magnetic force microscopy and cross-sectional transmission electron microscopy of carburised surfaces. *Current Applied Physics* 4, 304 (2004).
- (32) I.E. Saklakoglu, N. Saklakoglu, K.T. Short, G.A. Collins. Characterization of austenitic stainless steel after plasma immersion nitrogen and carbon implantation. *Materials and Design* 28, 1657 (2007).

- (33) M. Tsujikawa, S. Noguchi, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone. Effect of molybdenum on hardness of low-temperature plasma carburized austenitic stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 201, 5102 (2007).
- (34) I.M. Hutchings. *Tribology – Friction and wear of engineering materials*, Cambridge 1992. v.1. p.83.
- (35) S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell. Corrosion wear behaviour of low temperature plasma alloyed 316 austenitic stainless steel. *Surf. Engineering* 19, 211 (2003).
- (36) Y. Sun, E. Haruman. Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel. *Vacuum* 81, 114 (2006).
- (37) Y. Sun. Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon. *Materials letters* 59, 3410 (2005).
- (38) Y. Sun. Hybrid plasma surface alloying of austenitic stainless steels with nitrogen and carbon. *Materials Science & Engineering A* 404, 124 (2005).