

Prezado participante do EBRATS 2000

Em nome da Comissão Organizadora do EBRATS 2000 - X Encontro Brasileiro de Tratamentos de Superfície - tenho a satisfação de cumprimentá-lo como participante de nosso consagrado evento. Este CD engloba, como "Anais" do evento, todos os trabalhos aprovados e efetivamente recebidos para apresentação e é nossa expectativa que ele lhe venha a ser útil como objeto de consulta diária.

Roberto Motta de Sillos
Coordenador Geral do EBRATS 2000

Dear participant of EBRATS 2000

In the name of the Organizing Committee of EBRATS 2000 - X Brazilian Surface Treatments Meeting - I am pleased to greet you as a participant of our renowned event. This CD incorporates, as "Proceedings" of the event, all the papers approved for presentation and actually received, and it is our expectation that it will be useful for your daily reference purposes.

Roberto Motta de Sillos
EBRATS 2000 General Coordinator



X ENCONTRO E EXPOSIÇÃO
BRASILEIRA DE TRATAMENTOS
DE SUPERFÍCIE

22-25 de Maio de 2000
Centro Têxtil - São Paulo, Brasil

NITRETAÇÃO POR PLASMA DE FERROS FUNDIDOS NODULARES AUSTEMPERADOS

Luiz Carlos Casteletti - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - Brasil¹
Eduardo A. B. Arnoni - - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - Brasil
Rafael Nucci - - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - Brasil¹

RESUMO

O uso crescente dos ferros fundidos nodulares decorre de suas interessantes propriedades mecânicas e vantagens econômicas de produção, tais como: baixo ponto de fusão, alta fluidez, baixa retração e boa usinabilidade, em comparação com o aço, além de uma alta relação resistência peso, decorrendo daí seu uso crescente na indústria automobilística, que foi ainda mais ampliada pelos tratamentos de endurecimento superficiais. Neste trabalho foram avaliadas características das camadas obtidas na nitretação iônica de ferros fundidos nodulares com composições variáveis, austemperados a 320 e 370°C. Foram estudadas por microscopia ótica as microestruturas dos substratos e das camadas obtidas e levantados os perfis de microdurezas das mesmas, que atingiram até 1200 HV, e realizada difração de R-X. Ensaio de abrasão do tipo pino- disco não foram efetivos na caracterização das camadas nas condições de ensaio.

ABSTRACT

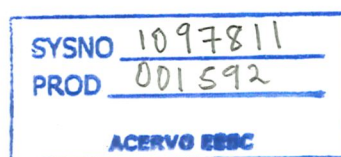
The increased use of ductile iron is due to its interesting mechanical properties and economic advantages for production, such as: low melting point, high fluidity, low shrinkage and good machinability, in comparison to the steel, besides a high ratio resistance/weight, resulting in its increasing use in the automotive industry, that still was more enlarged by the surface hardening treatments. In this work the characteristics of the layers obtained in the ion nitriding of ductile irons with variable compositions, austempered at 320 and 370°C were studied. The microstructure of the substrate and of the obtained layers were studied. This was carried out by optical microscopy and the profiles of microhardness, were determined and the hardness reached up to 1200HV, Phases presents were evaluated by X-ray diffraction. Tests of abrasion made in pin-on-disk type test was not effective in the characterization of the layers under the experimental conditions.

1 - Luiz Carlos Casteletti

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística (USP-EESC-SMM). Av. Dr. Carlos Botelho 1465, São Carlos - SP.

CEP: 13560-250, Tel.: (016) 273-9580 - Fax: (016) 273-9590

E.mail: castelet@sc.usp.br



1. INTRODUÇÃO

Estudos recentes sobre os ferros fundidos nodulares apontam para uma produção global atual (1997) de 60.000 toneladas e na virada do século 200.000 toneladas, comprovando o grande potencial desse tipo de material.^[1]

O desenvolvimento crescente deste material decorre de suas interessantes propriedades mecânicas e vantagens econômicas de produção, tais como: baixo ponto de fusão, alta fluidez, baixa retração e boa usinabilidade, em comparação com o aço ou outras ligas ferrosas.^[2]

Os ferros fundidos nodulares austemperados apresentam pesos cerca de 10% inferiores aos dos aços. A faixa de limites de resistência, de acordo com a Norma ASTM A897-90 vai de 850 a 1600 MN/m². Portanto, a relação resistência/peso dos ferros fundidos é superior a da maioria dos aços usados comercialmente. Estas propriedades tornam os ferros nodulares austemperados adequados, por exemplo, à produção de componentes da indústria automobilística, de caminhões, na agricultura, indústria e equipamentos ferroviários. Muitas destas aplicações necessitam dispor da boa resistência ao desgaste, que pode ser melhorada por tratamentos de endurecimento superficial por nitretação por plasma, em combinação com boa resistência ao impacto e capacidade de absorver vibrações.

Peças de ferro fundido nodular austemperado têm sido regularmente usadas desde a metade da década de setenta pelos maiores fabricantes mundiais da indústria automobilística (GM, BMW, Renault, Fiat e outros). Devido a segredo industrial, esses fabricantes evitam revelar as características de fabricação de seus materiais. Um extensivo programa de testes foi realizado com diferentes peças desses materiais, principalmente engrenagens, porém os resultados práticos quase nunca são publicados^[3]. Tal fato justifica o estudo desses importantes materiais para se dispor de dados seguros para projetos.

As matrizes dos ferros fundidos nodulares podem apresentar uma grande variação micro estrutural, em decorrência dos tratamentos térmicos a que podem ser submetidas, pelo controle do processo de fundição e suas composições químicas. Assim, esses materiais satisfazem uma larga faixa de propriedades requeridas na Engenharia de Materiais e tornam-se crescentemente necessários à indústria manufatureira.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - FERROS FUNDIDOS NODULARES AUSTEMPERADOS

O uso crescente dos ferros fundidos nodulares (FFN) decorre das propriedades mecânicas obtidas com o tratamento de austêmpera.

A primeira etapa no tratamento térmico consiste no aquecimento da peça na temperatura de austenitização adequada, na faixa de 850-950°C, por tempo suficiente para produzir uma matriz totalmente austenítica, saturada com carbono. O próximo passo consiste no resfriamento rápido da peça até a temperatura de austêmpera, na faixa de 250-400°C e manutenção na mesma para permitir que a reação de austêmpera se processe. Finalmente resfria-se até a temperatura ambiente^[4].

A austêmpera envolve a nucleação e crescimento de ferrita acicular para dentro da austenita, com carbono sendo rejeitado para a austenita^[5].

O processo de austêmpera ocorre em dois estágios. No estágio 1, a austenita original com baixo carbono é transformada em ferrita e austenita com alto carbono. No estágio 2 da reação a austenita com alto carbono transforma-se em ferrita e carboneto. Austenitas com baixo carbono, que se transformam em martensita no resfriamento até a temperatura ambiente são prejudiciais à ductilidade. Consequentemente, a microestrutura desejada do ferro austemperado constitui-se da ferrita acicular e austenita com alto carbono, designada de ausferrita^[1].

A transformação bainítica nos aços produz uma mistura de ferrita e carbonetos, porém a presença de silício nos ferros fundidos nodulares leva à retenção de uma quantidade significativa de austenita na microestrutura. A presença de silício inibe a precipitação de carbonetos associada com a transformação bainítica normal nos aços, e a austenita é progressivamente enriquecida pela rejeição de carbono das unidades de ferrita bainítica.

A transformação bainítica é uma reação incompleta na qual a fração volumétrica de ferrita e o conteúdo final de carbono na austenita remanescente depende da composição do material e das condições de tratamento. Quando a transformação bainítica cessa, a austenita pode ter um teor de carbono alto o suficiente para estabilizá-la na temperatura ambiente. Entretanto esta estrutura pode não ser estável, principalmente a altas temperaturas, com o decorrer do tempo, quando a austenita pode decompor-se em ferrita e carbonetos complexos (estágio 2 da reação) ^[6].

Variações nas condições de tratamento resultam em diferentes distribuições de bainita ferrítica e austenita. Altas temperaturas levam à formação de volume relativamente baixo de bainita, e consequentemente grandes áreas de austenita estarão presentes na microestrutura.

A baixas temperaturas, quando a difusão de carbono a partir das unidades bainíticas torna-se mais difícil e a força motriz para a transformação é maior, uma estrutura refinada é formada, com uma fração volumétrica maior de ferrita bainítica ^[6].

A microestrutura típica dos ferros fundidos nodulares no estado fundido consiste de nódulos de grafita embebidos numa matriz de ferrita e perlita. O controle desta microestrutura apresenta importância prática porque determinará as propriedades mecânicas desses materiais. Durante o resfriamento na fundição, a liga sofre primeiramente uma reação eutetóide na qual a austenita se decompõe para ferrita e grafita. Ferrita nucleia na interface grafita/austenita e então cresce simetricamente ao redor dos nódulos. Este crescimento é controlado pela difusão do carbono através da casca de ferrita, o que o torna um processo lento. Portanto a temperatura do eutetóide poderia ser alcançada antes da reação completa da austenita. Uma vez iniciada, a reação metaestável, também chamada de reação perlítica, processa-se rapidamente devido ao crescimento cooperativo da ferrita e cementita. Esta transformação é similar a reação perlítica nos aços ^[7].

Para altas taxas de resfriamento, a temperatura de transformação eutetóide é abaixada, resultando geralmente num retardamento do crescimento da ferrita e promoção no crescimento de perlita. Para baixas taxas de resfriamento durante a transformação perlítica e/ou um alta contagem de nódulos promove a reação ferrítica. Quando a contagem de nódulos é alta, taxas de resfriamento elevadas são requeridas para suprimir o crescimento da ferrita. Em fundidos comerciais, a taxa de resfriamento é determinada, na prática, pelo tamanho da seção. Portanto, para controlar-se a estrutura como fundida de um dado componente, o uso de elementos ligantes promovendo ou inibindo as reações ferríticas ou perlíticas é um fator importante. Estanho, antimônio, manganês e cobre são os promotores usuais da perlita.

3.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma é um processo termoquímico, que modifica a composição química superficial, adicionando elementos químicos, tal como nitrogênio ou carbono na rede cristalina do substrato. Esses elementos combinam quimicamente com o ferro e outros elementos ligantes na superfície do material, formando uma camada externa que possibilita a melhoria das propriedades dos materiais, tais como resistência ao desgaste à fadiga e à corrosão ^[8].

Vários modelos foram propostos no passado para explicar a transferência de massa e a formação da camada na superfície da peça. O mais aceito foi o modelo sugerido por KÖLBEL, baseado no "sputtering" por bombardeamento iônico ^[9]. De acordo com este modelo, a nitretação apresenta quatro importantes reações, quando o plasma é utilizado como fonte de nitrogênio atômico.

A tensão aplicada entre o catodo/anodo, com a mistura de gases sob baixa pressão, produz nitrogênio neutro e ionizado pela aceleração de elétrons através do campo elétrico. Átomos de ferro são arrancados da superfície ("sputtering") pelo choque de íons positivos de nitrogênio que adquiriram energia cinética proporcionada pelo próprio campo elétrico, essa também é uma etapa de "limpeza", removendo impurezas para eficiente difusão de nitrogênio. Os átomos de Fe gerados pelo "sputtering" misturam-se com átomos de nitrogênio altamente reativos no plasma próximo à superfície da peça, sendo depositados por adsorção como nitretos de ferro (FeN) na superfície. O nitreto de ferro (FeN) que é condensado na superfície da peça é instável, e sobre constante bombardeamento de íons provenientes do plasma, decompõe-se

progressivamente nas fases épsilon (ϵ - Fe_2N e Fe_3N), e gama linha (γ' - Fe_4N), formando uma camada de compostos (branca) e uma camada de difusão. Em cada etapa do processo de condensação, nitrogênio atômico é liberado, tanto para o plasma, como também para a superfície da peça^[10].

Os dois processos, "*sputtering*" e condensação, são influenciados pelo tipo de gás usado e pela variação de pressão e voltagem aplicados ao mesmo. A corrente de nitretação (proporcional ao fluxo de nitrogênio), temperatura, e tempo de tratamento determinam a profundidade da camada nitretada alcançada^[11].

Uma zona de ionização é visível ao redor da peça durante a ionitretação. A camada visível de nitrogênio ionizado, cobre uniformemente cada parte da peça envolvendo-a como uma "luva", atingindo da mesma forma superfícies planas, ranhuras estreitas e furos profundos, de uma forma homogênea, o que não se consegue nos processos convencionais. Esta homogeneidade garante a obtenção de uma zona nitretada com as mesmas características metalúrgicas em qualquer parte da peça independentemente de sua geometria. Por estas características, um grande número de peças, podem ser corretamente nitretadas para as necessidades esperadas de desempenho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

Os corpos de prova utilizados neste trabalho, foram produzidas por fundição em moldes de areia, conforme a norma ASTM A897-90

As análises químicas dos materiais foram realizadas por via úmida, com exceção do carbono, analisado em um aparelho LEV.

As barras originárias do corte foram usinadas até atingirem o diâmetro de ϕ 10mm e posteriormente cortadas com bedame a cada 10mm dando origem a corpos de prova com ϕ 10mm por 10mm de comprimento.

Os corpos de prova para análise metalográfica foram preparados convencionalmente por lixamento e polimento, e atacados com Nital 2%.

A contagem dos nódulos foi realizada no material sem ataque.

A aquisição de imagens foi realizada com uma câmera de vídeo *Sony* acoplada a um microscópio *Carl Zeiss*. As imagens foram enviadas para um *Macintosh Power PC 8500* e tratadas no *software Adobe Photoshop*. O *software Ultimate Pro* forneceu a porcentagem de área ocupada pelos nódulos em relação à área analisada.

4.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Adotou-se três condições de tratamento:

- 1ª) Austêmpera à 320°C;
- 2ª) Austêmpera à 370°C;
- 3ª) "Estrutura Bruta de fusão".

A austêmpera consistiu em deixar os corpos de prova à 900°C com um tempo de encharque de duas horas e trinta minutos e em seguida passá-los para o banho de sal, AS 140 da Brasimet, na primeira (à 320°C) para a obtenção de bainita inferior e na segunda condição (à 370°C) para a obtenção de bainita superior, sendo por um tempo de uma hora e trinta minutos em ambas as condições.

4.3 - NITRETAÇÃO POR PLASMA

O sistema de nitretação por plasma utilizado neste trabalho foi construído no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, (EESC) Universidade de São Paulo (USP).

Trinta e seis corpos de prova foram nitretados na seguinte condição:

- Cinco horas;
- 500°C;
- Corrente contínua;
- Pressão de 5mbar;
- Gás com 80% de hidrogênio e 20% de nitrogênio.

Realizou-se o levantamento do perfil de microdurezas e análise metalográficas para a caracterização da camada nitretada. As impressões foram feitas de acordo com a norma JIS G0562 "Standards update - Method of Measuring Nitrited case Depth for Iron and Steel" .

Os corpos foram cortados longitudinalmente para a verificação da camada.

O emprego da difratometria de raios-X permitiu determinar as fases presentes na superfície das amostras nitretadas. O equipamento usado foi um difratômetro de marca Rigaku Rotaflex, utilizando-se um tubo de radiação de Cu. As amostras foram analisadas por meio da técnica de varredura contínua, com uma constante de tempo 2s e uma velocidade de varredura de 4º/min, com 2 θ variando de 5º a 120º.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da análise química dos ferros fundidos utilizados no presente trabalho estão apresentados na tabela 01.

Tabela 01: Composições químicas nominais, em porcentagem em peso, dos materiais.

C. Química Liga	C	Si	Mn	Cu	S	Fe
1	2,720	2,830	0,490	-	0,008	Bal.
2	3,290	2,910	0,310	0,240	0,004	Bal.
3	3,200	2,420	0,320	-	0,008	Bal.
4	3,460	2,610	0,400	-	0,009	Bal.
5	3,590	2,400	0,490	-	0,010	Bal.
6	3,520	2,430	0,500	0,480	0,009	Bal.

A análise dos elementos químicos que compõe a liga fornece importantes parâmetros para verificar a influencia de um determinado elemento nas características da estrutura bruta de fusão e da camada nitretada.

5.2 - QUANTIFICAÇÃO DOS NÓDULOS

Através da análise dos resultados relativos à quantificação automatizada dos nódulos foi possível mensurar a grafitização ocorrida nas composições.

Verificou-se grande semelhança entre os valores de área relativa dos nódulos para as composições 2, 4, 5 e 6 (em torno de 10%).

A composição 1 apresentou uma maior quantidade de carbono em forma de grafita (12,4%), o que, relacionado a menor porcentagem de carbono desta composição indica a presença de uma menor quantidade de carbono na matriz, se comparada as outras composições.

A composição 3 apresentou uma menor quantidade de carbono em forma de grafita (7.69%), o que , relacionado a sua quantidade de carbono próxima a das composições 2, 4, 5e 6, indica a presença de uma maior quantidade de carbono na matriz.

São apresentados na tabela 02 os resultados referentes à quantificação automatizada dos nódulos obtidas das seis composições analisadas.

Tabela 02: Resultados da quantificação dos nódulos.

Composição	1	2	3	4	5	6
Nódulos detectados	112	107	76	102	99	81
Nódulos que tocam a borda	12	10	6	14	11	9
Área média dos nódulos (µm²)	541,31	512,14	511,02	498,94	503,03	670,82
Somatória da área dos nódulos (µm²)	60188,57	52294,23	37233,67	50035,77	49799,37	52792,77
Área total da imagem (µm²)	484156	484156	484156	484156	484156	484156
Porcentagem (%)	12,43	10,80	7,69	10,33	10,28	10,90

5.4 - ANÁLISE METALOGRÁFICA DA MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO SEM TRATAMENTO

Através da análise metalográfica da estrutura bruta de fusão foi possível determinar as características das matrizes dos ferros fundidos, relacionando-as com as suas respectivas composições. Os seguintes resultados foram observados:

A composição 1 apresentou uma matriz ferrítica, devido a presença de silício (elemento grafitizante) e uma menor porcentagem de carbono, o que faz com que o carbono se encontre em sua quase totalidade em forma de grafita.

As demais composições apresentaram matriz ferrítica perlítica. As composições 2 e 6 apresentaram uma quantidade superior de perlita em suas matrizes, se comparado às composições 4 e 5, devido a presença de cobre (elemento perlitizante) em suas composições.

As composições 4 e 5 apresentaram características semelhantes em sua microestruturas, o que é previsto pela proximidade entre suas composições (Figuras 01 e 02).

A composição 3 apresentou matriz com alta quantidade de perlita (Figura 03), o que não pode ser explicado por meio de sua composição química, já que esta é semelhante a das composições 4 e 5. Assim, pode Ter ocorrido mudança na temperatura de vazamento da liga ou mudança na taxa de resfriamento.

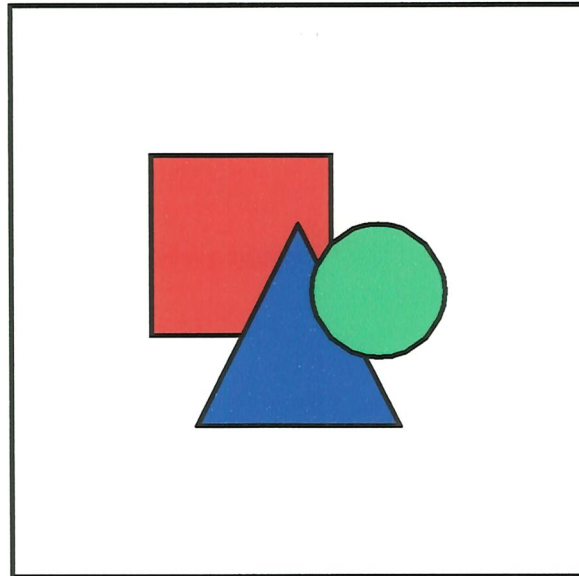


Figura 01 - Fotomicrografia da composição 4, microestrutura bruta de fusão.

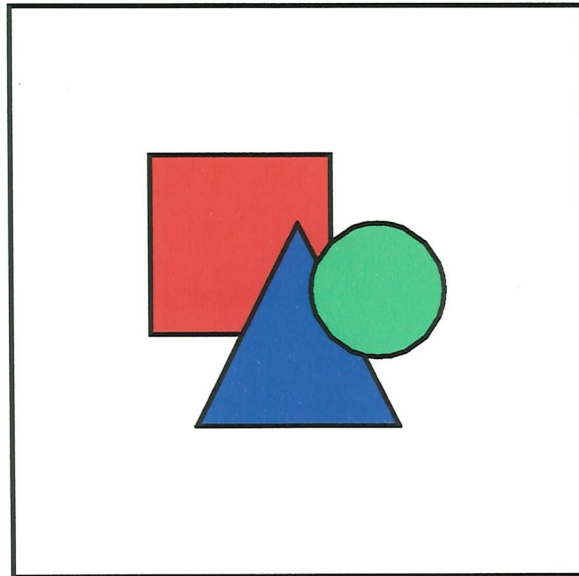


Figura 02 - Fotomicrografia da composição 5, microestrutura bruta de fusão.

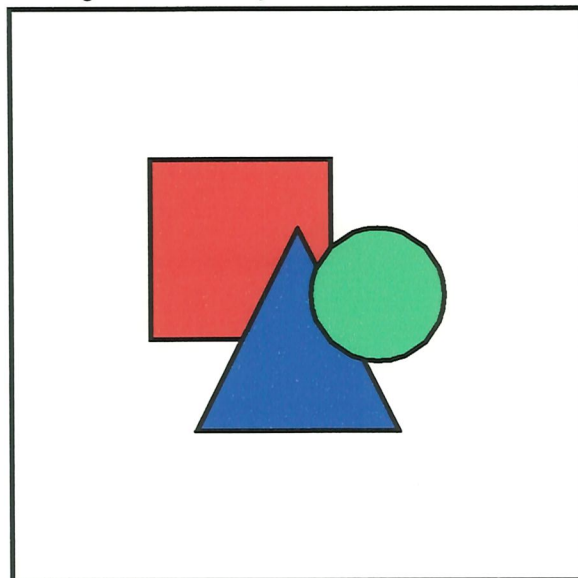


Figura 03 - Fotomicrografia da composição 3, microestrutura bruta de fusão.

5.5 - ANÁLISE METALOGRÁFICA DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Constatou-se a formação das camadas de compostos e de difusão em todos os corpos, independente da composição ou tratamento térmico. Observou-se que as espessuras das camadas apresentam maior variação de acordo com o tratamento térmico(austêmpera/bruto de fusão).

A figura 04 apresenta uma fotomicrografia da camada nitretada, na qual verifica-se camada de compostos e camada de difusão.

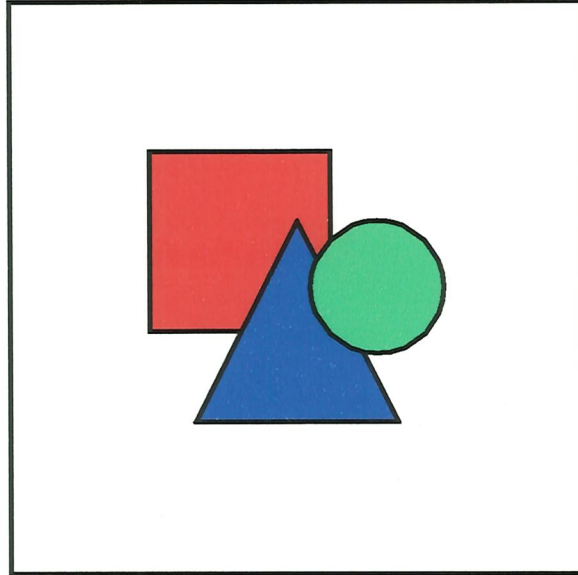


Figura 04 - Fotomicrografia da camada nitretada - composição 5 austemperada.

5.6 - PERFIL DE MICRODUREZA

A dureza da camada de compostos permaneceu próxima em todas as composições, dentro da faixa de 1206 HV e 870 HV (71,5 HRC e 66,1 HRC, respectivamente).

Os gráficos apresentaram um decaimento abrupto de durezas entre as camadas de compostos e de difusão, esta diferença ocorreu pois a matriz apresenta uma dureza muito baixa, quando comparada a dureza dos nitretos presentes na camada de compostos.

O decaimento da dureza mostrou-se mais suave nas composições austemperadas do que nas com estrutura bruta de fusão; pois a ausferrita apresenta uma maior dureza.

As curvas de dureza mostraram que as amostras austemperadas a 320°C e a 370°C não apresentaram diferenças significativas nessa propriedade.

A variação observada nas curvas de dureza relativas às composições com estruturas brutas de fusão está relacionada a presença de perlita e ferrita na matriz, o que não ocorre nas composições austemperadas pois apresentam matriz totalmente ausferrítica.

Os resultados provenientes do ensaio de microdureza são apresentados nas figuras de 5 até 10.

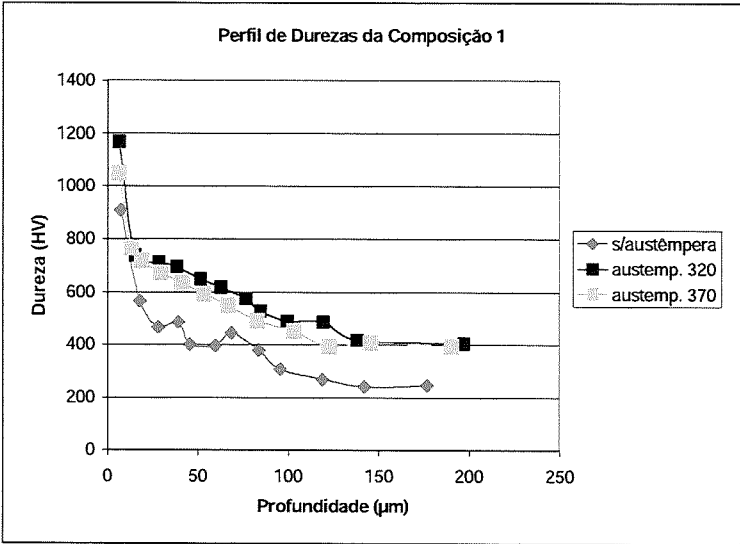


Figura 05 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 01 com diferentes tratamentos térmicos.

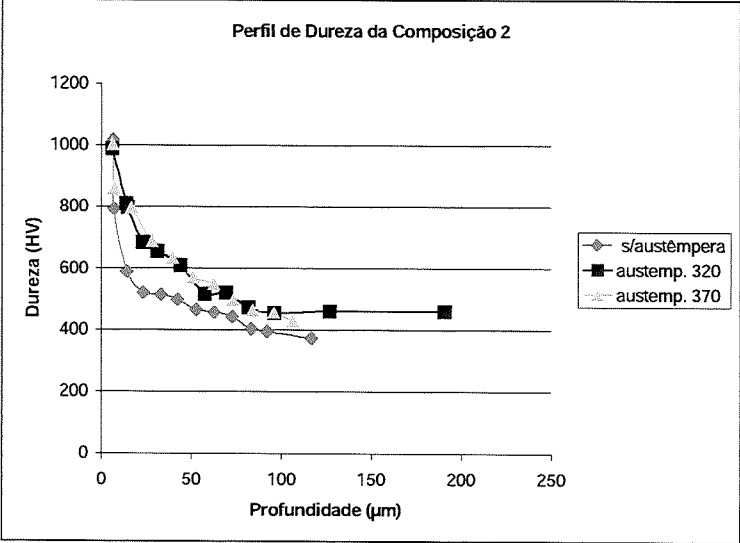


Figura 06 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 02 com diferentes tratamentos térmicos.

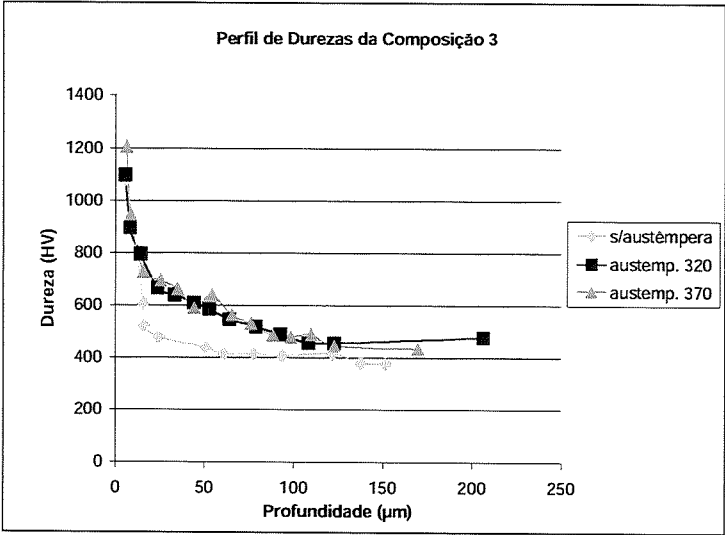


Figura 07 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 03 com diferentes tratamentos térmicos.

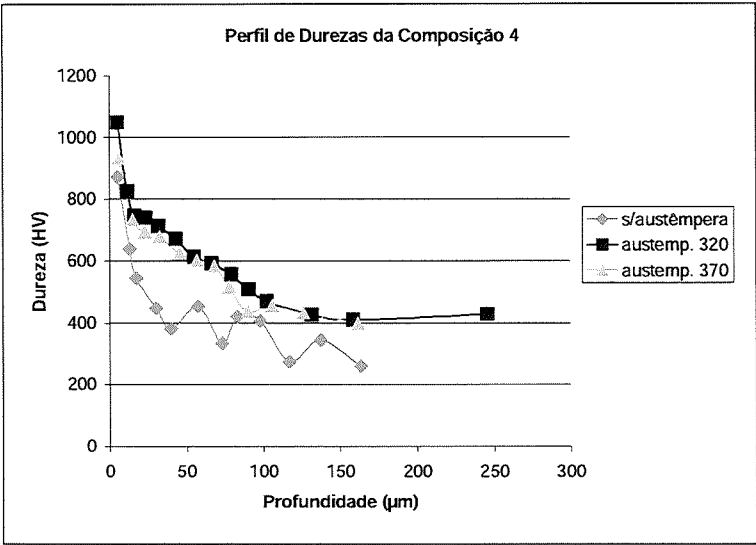


Figura 08 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 04 com diferentes tratamentos térmicos.

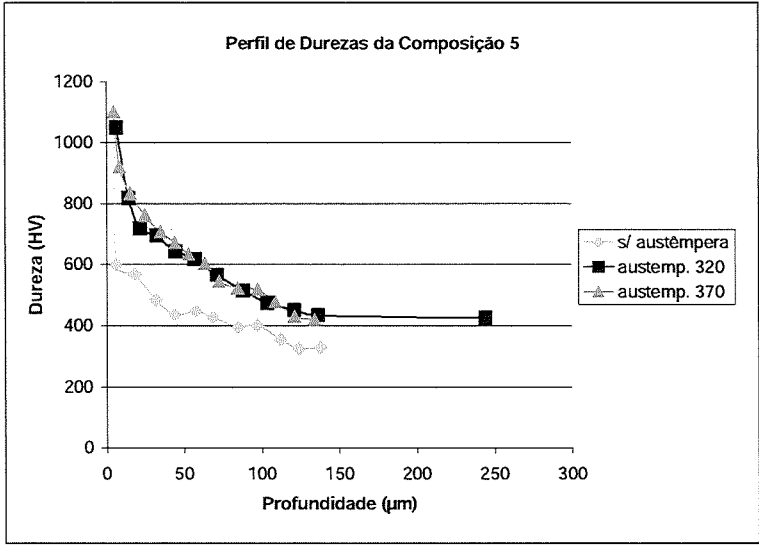


Figura 09 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 05 com diferentes tratamentos térmicos.

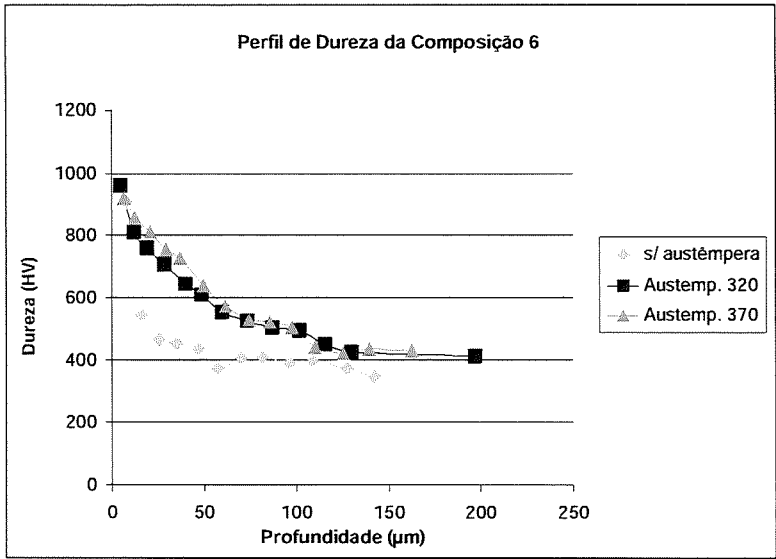


Figura 10 - Curvas de perfil de dureza da camada nitretada da composição 06 com diferentes tratamentos térmicos.

5.7 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os resultados da difratometria de raio-X estão expostos na tabela 03 e na figura 05.

Tabela 03: Resultados da difratometria de raio-X - composição 5 austemperada à 320°C.

Nº	2θ	INT.	LARGURA	d	I/I0
1	41,280	470	0,063	2,185	100
2	43,880	433	0,075	2,062	92
3	47,960	198	0,450	1,895	42
4	44,280	194	0,210	2,044	41
5	57,700	101	0,690	1,596	22
6	48,300	103	0,120	1,883	22
7	69,480	95	0,330	1,352	20
8	77,020	75	0,390	1,237	16
9	84,520	88	0,270	1,145	19
10	84,040	91	0,300	1,151	19

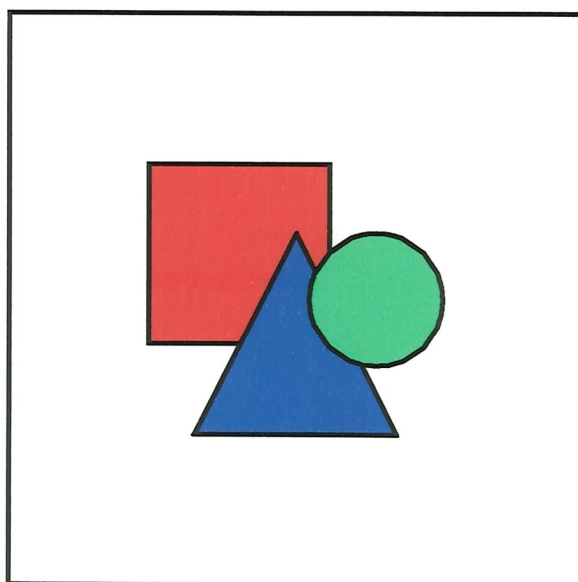


Figura 11 - Difratograma de raios-X da camada nitretada - composição 5 austemperada à 320°C.

Os resultados da difratometria de raios - X mostram predominantemente a presença da fase ϵ (Fe_{2-3}N e Fe_3N); mas a camada de compostos é constituída pela mistura de duas fases, $\text{Fe}_3\text{N} + \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ e Fe_4N ($\epsilon + \gamma'$). Esta situação não favorece as propriedades mecânicas, pois a camada é frágil devido as tensões internas do sistema bifásico, sendo facilmente destacável prejudicando seu desempenho no desgaste. Uma melhor condição seria uma camada de compostos monofásica, significando menores tensões internas entre as camadas de compostos e de difusão.

6. CONCLUSÕES

- As amostras austemperadas e nitretadas apresentaram um decaimento em suas curvas de perfil de dureza mais suave que as brutas de fusão nitretadas. A suavização é causada pela presença de uma maior camada de difusão nas amostras com matriz ausferrítica, proveniente do tratamento. A maior camada pode ser devida a uma maior difusibilidade do nitrogênio na ausferrítica se comparado à perlita.

- II. As durezas da camada de compostos não variou com a microestrutura da matriz, isso para a mesma composição analisada.
- III. Não houve significativa influência no perfil de dureza da camada nitretada para as duas condições de austêmpera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAZEROONI, R. et al – "*Materials Science and Technology*", 1997, vol.13, p.1007.
2. DONG, M. J. et al – "*Metallurgical and Materials Transactions A*", 1997, vol.28A, p.2245.
3. MAGALHÃES, L. et al – "*Wear*", 1998, vol.215, p.237.
4. DARWISH, N. et al – "*Materials Science and Technology*", 1993, vol.9, p.572.
5. LAUB, J. R. – "*Advanced Materials & Processes*", 1994, vol.2, p.40.
6. ARANZABAL, J. et al – "*Metallurgical and Materials Transactions A*", 1997, vol. 28A, p.1143.
7. LACAZE, J. et al - "*Metallurgical and Materials Transactions A*", 1997, vol.28A, p.2015.
8. EDENHOFER, B. "*Physical and metalurgical aspects of ionitriding*". *Heat Treatment of Metals*. part. 1, v. 1, p. 23-28.
9. RIE, KYONG-TSCHONG. (1990). "*Currents status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application*". In: International Conference On Ion Nitriding /Carburizing, 2nd, Cincinnati, 1989. *Anais*. Proceeding Materials Park, ASM International, 1989, p.45-54.
10. EDENHOFER B. (1974a). "*Physical and metalurgical aspects of ionitriding*". *Heat treatment of metals*. part.1, v.1, p. 23-28.
11. O'BRIEN et al (1991) Plasma (ion) nitriding. *Metals Handbook ASM*. v.4, p. 420-424.