



13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

EFFECTO DE LAS INCLUSIONES EN LA MORFOLOGÍA DEL ATAQUE LOCALIZADO EN ACERO AISI 316L NITRURADO CON TÉCNICAS ASISTIDAS POR PLASMA

Lisandro Escalada ^{(1)*}, Sonia P. Brühl ⁽²⁾, Sebastián Suárez ⁽³⁾, M. Agustina Guitar ⁽³⁾, Darina Manova ⁽⁴⁾, Stephan Mändl ⁽⁴⁾, Silvia Simison ⁽¹⁾

(1)INTEMA, CONICET, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B Justo 4302 (B7608FDQ), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

(2) Universidad Tecnológica Nacional, Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Ing. Pereira 676 (E3264BTD), Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina

(3) Dept. Materials Science & Engineering, Saarland University, (66123), Saarbrücken, Germany

(4) Leibniz-Institut für Oberflächensmodifizierung, Permoserstr. 15, (04318), Leipzig, Germany

Correo Electrónico (autor de contacto): lescalada@fi.mdp.edu.ar

Palabras claves: Nitruración asistida por plasma, acero inoxidable AISI 316L, corrosión, inclusiones.

RESUMEN

Los aceros inoxidables austeníticos son conocidos por su buena resistencia a la corrosión localizada. Sin embargo, su uso se ve limitado por sus pobres propiedades tribológicas. Durante los últimos años, se han implementado métodos asistidos por plasma para mejorar las propiedades superficiales de estos aceros. En este trabajo se analizan muestras de acero inoxidable AISI 316L nitrurado mediante los siguientes métodos: i) plasma sostenido por una descarga DC pulsada, ii) implantación iónica de baja energía (LEII) y iii) de alta energía (PI3). Las capas nitruradas fueron caracterizadas con XRD, microscopía óptica y SEM/EDS. La resistencia a la corrosión localizada fue analizada mediante curvas de polarización anódica cíclica en solución de NaCl 3.5%. Se relacionaron los resultados con el espesor de la capa nitrurada y con las inclusiones presentes en el metal base. El efecto de las inclusiones fue estudiado mediante FIB/SEM, y observación de la sección transversal de las muestras corroídas por microscopía óptica y electrónica.

Keywords: Plasma assisted nitriding, AISI 316L stainless steel, corrosion, inclusions.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are widely used because of their good localized corrosion resistance. However, they have limitations in some applications due to their poor tribological properties. In the last years several plasma assisted methods have been implemented to improve the surface properties of this kind of steels. In this work, the influence of nitriding methods on the corrosion resistance of AISI 316L stainless steel will be analyzed. The nitriding methods are: i) ion nitriding with a pulsed DC discharge, ii) low energy ion implantation (LEII) and iii) plasma immersion ion implantation (PI3). The nitride layers have been characterized by means of XRD, optic microscopy and SEM/EDS. The localized corrosion resistance has been analyzed from cyclic anodic polarization curves in 3.5% NaCl solution. The results have been correlated with the nitrided layer thickness and with the inclusions found in the base material. The inclusions effect has been studied by means of optical FIB/SEM and by observation of the cross section of the corroded region, with optic and electronic microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable austeníticos, dada su buena resistencia a la corrosión localizada, son comúnmente empleados en la industria alimenticia, química, del petróleo e incluso en aplicaciones médicas. Sin embargo su campo de aplicación todavía está limitado debido a sus pobres propiedades tribológicas. Para mejorar esta característica en aceros al carbono se emplean tratamientos termoquímicos de nitruración, cementación o nitrocarburoción [1, 2].

Sin embargo, estos tratamientos convencionales no son recomendables para aceros inoxidable, ya que al utilizar temperaturas mayores a 500°C, se produce la precipitación de nitruros o carburos de cromo, llevando esto a la pérdida en la resistencia a la corrosión, debido a la disminución del contenido de cromo en el material base [3, 4].

Durante los últimos años, se han desarrollado tratamientos de difusión asistidos por plasma, como nitruración iónica o implantación iónica, entre otros. El uso de estas técnicas de modificación superficial, ha tomado gran importancia y algunas de ellas son empleadas industrialmente [5, 6]. Su éxito e implementación en este tipo de aceros, radica en la posibilidad de llevar a cabo modificaciones superficiales a temperaturas más bajas (cercas a los 400°C) y así evitar la disminución de la resistencia a la corrosión debida a la pérdida de cromo en solución sólida en la matriz austenítica [7-10].

Sin embargo el efecto de los tratamientos de nitruración sobre el comportamiento a la corrosión no está claro en la literatura, ya que las características de la capa son dependientes del método empleado y, a su vez, de las variables dentro de cada técnica de nitruración [11-15].

En el caso de los aceros inoxidable austeníticos los procesos de nitruración producen una capa de austenita expandida (fase "S" también llamada γ_N), que es una fase sobresaturada en nitrógeno. Esta capa se caracteriza por tener una alta dureza (cerca de 5 veces el valor del sustrato), con una concentración de nitrógeno de 30 a 40 % atómico [16, 17]. Esto produce la distorsión de la red ccca de la matriz austenítica, un aumento de las tensiones residuales y, consecuentemente, aumento de la dureza y mejora en las propiedades tribológicas.

Pese a que muchos autores aseguran que la presencia de γ_N mejora las propiedades a la corrosión [11, 18-23], no se ha caracterizado en profundidad el comportamiento a la corrosión, ni la morfología del ataque en los diversos tratamientos.

En este trabajo se mostrarán resultados de ensayos de corrosión localizada sobre acero inoxidable AISI 316L nitrurado mediante:

- 1) Nitruración iónica en una descarga DC pulsada (DC)
- 2) Implantación iónica de baja energía (LEII)
- 3) Implantación iónica de alta energía por inmersión en un plasma (PI3)

Se realizará un relevamiento de la morfología del ataque así como del efecto de las inclusiones en el mismo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se cortaron muestras de 5mm de espesor de una barra de 25mm de diámetro de acero inoxidable AISI 316L. La superficie a nitrurar fue desbastada con papel de esmeril y pulida con pasta de diamante de 1 μ m. Para el tratamiento de plasma DC, se comparan dos procesos, uno realizado en un equipo industrial de IONAR S.A. (DC Ind) y uno en otro experimental (DC Exp). Ambos procesos son de larga duración (10 hs DC Exp y 20 hs DC Ind) y se llevaron a cabo a una temperatura de 390 °C y 420 °C, respectivamente. Los procesos se sostienen con una descarga DC pulsada, en una atmósfera de N₂-H₂, 22% N₂ caso del equipo experimental y 20% en el caso de IONAR. La nitruración es precedida por 2 hs de limpieza por sputtering (bombardeo con argón e hidrógeno).

La nitruración mediante LEII fue llevada a cabo utilizando una fuente de iones ECR con 125mm de diámetro del haz. Se fijó un flujo de N de 18sccm y la presión de trabajo en 2x10⁻² Pa. La energía de los iones fue de 0.8 keV, y se utilizaron pulsos a un 1 kHz de frecuencia y con porcentajes de ciclo activo de 15 y 30%. La duración de este tratamiento fue de 90 min, y la temperatura controlada en 400 y 430°C.

Los experimentos de PI3 fueron realizados en una cámara donde el plasma se generó con una descarga de microondas (ECR) directamente sobre el portamuestras. Se introdujo un flujo constante de nitrógeno de 150 sccm, y se aplicó un pulso negativo sobre las muestras para acelerar los iones. Se emplearon pulsos de 10 kV y 15 microsegundos de duración. La temperatura de proceso se controló también con un pirómetro óptico y el proceso tuvo una duración de 90 minutos, incluyendo la fase de calentamiento de 13

minutos. Se estudiaron dos presiones de proceso (0,6 y 0,84 Pa) así como tres diferentes temperaturas (385, 400 y 430 °C)

La formación de nuevas fases en la superficie fue investigada mediante difracción de rayos X (XRD) usando radiación $\text{CuK}\alpha$ en geometría de Bragg-Brentano. Las muestras fueron cortadas transversalmente e incluidas en resina fenólica, pulidas metalográficamente y atacadas con reactivo de Marble. Mediante microscopía óptica (Olympus PMG3) se determinó el espesor y la estructura de la capa nitrurada. En algunas condiciones el espesor fue medido a partir de los perfiles de composición obtenidos mediante el uso de espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS).

El acero inoxidable sin tratamiento fue tomado como patrón, para comparar resultados.

Los ensayos electroquímicos sobre las muestras tratadas superficialmente fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, y presión atmosférica en una celda de tres electrodos utilizando como electrolito cloruro de sodio al 3.5%. Como referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) y alambre de platino como contraelectrodo. La resistencia a la corrosión localizada fue evaluada mediante curvas de polarización anódica utilizando el potenciostato VoltaLab PGZ. El potencial fue barrido a una velocidad de 1mV/s entre el potencial de circuito abierto y se llamó E_{200} al potencial de inversión del barrido (elegido arbitrariamente tal que la densidad de corriente máxima fuera $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [24, 25]).

Luego de los experimentos de corrosión, la morfología superficial de las muestras fue analizada mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM equipado con haz de iones focalizados, FIB, y espectroscopía de energía dispersada, EDS- FIB-SEM doble haz FEI Helios nanolab 600 y JEOL JSM-6460LV SEM).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Capa nitrurada

La Figura 1 muestra los espectros de difracción de RX para los distintos tratamientos. En ellos se ve un corrimiento de los picos de la austenita a menores ángulos, clásico de la fase γ_N . Dicho corrimiento es debido a la distorsión en la matriz y da una idea de las tensiones residuales en la capa nitrurada. Se puede ver además como, a medida que se incrementa la temperatura, el corrimiento es mayor, debido a un incremento del parámetro de red con el aumento de la concentración de nitrógeno. Si la capa tiene bajo espesor, se detectan los picos de austenita sin deformar del material base (Figura 1 b y c).

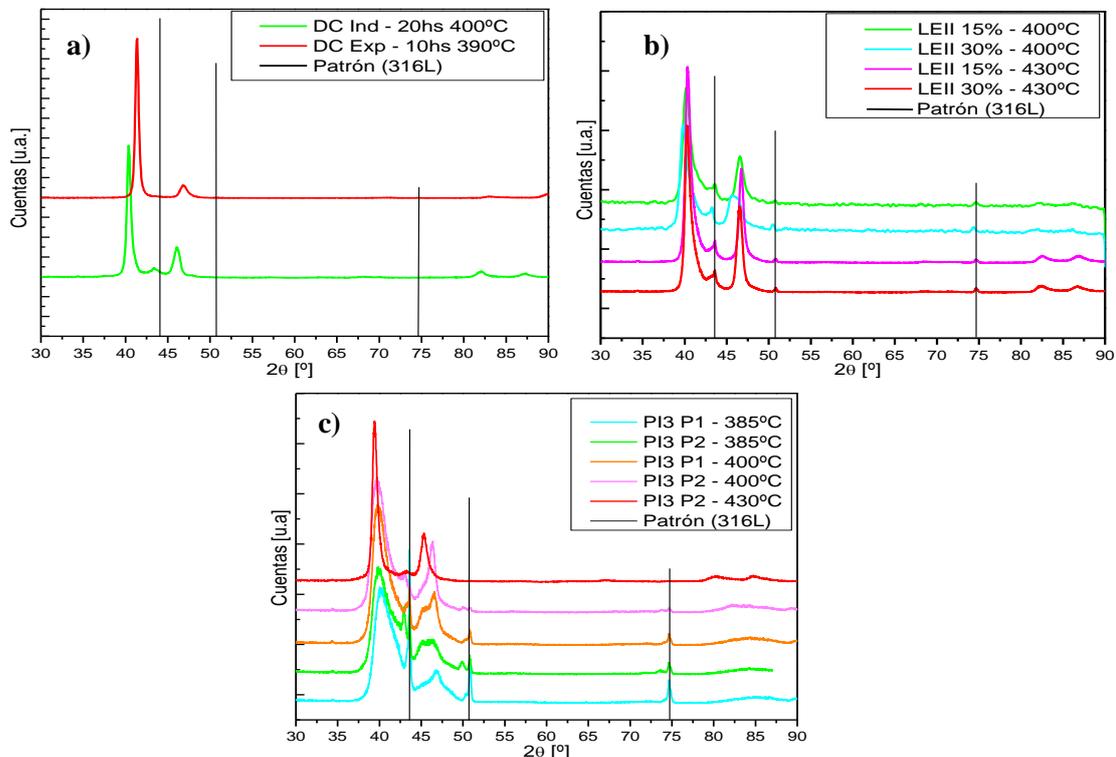


Figura 1 - Espectros de difracción de rayos X de muestras tratadas por: a) DC, b) LEII y c) PI3.

La Figura 2 muestra un corte transversal de la probeta en el cual se puede observar la capa nitrurada mediante microscopía óptica (izquierda) y electrónica de barrido (derecha). Los valores de espesores se detallan en la Tabla 1.

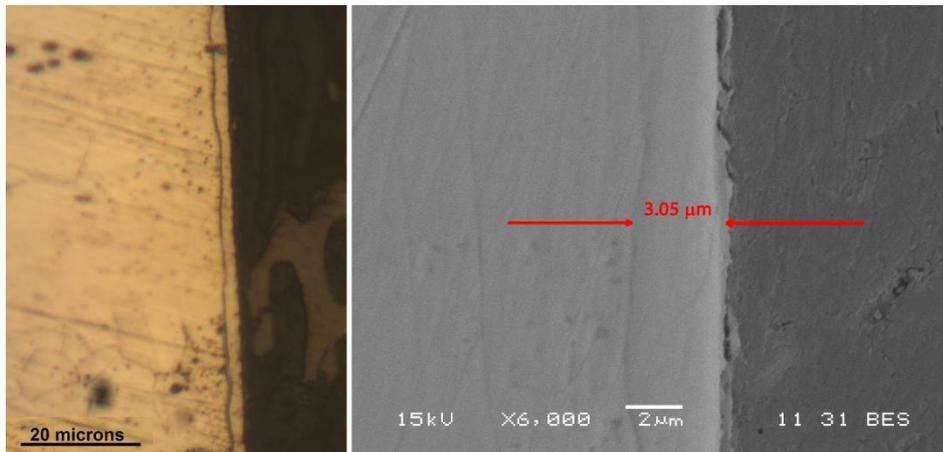


Figura 2 - Sección transversal de una muestra nitrurada mediante LEII a 400°C con un ciclo activo de 30%. Izquierda: Microscopía óptica, superficie atacada con reactivo Marble. Derecha: SEM (utilizando electrones retrodifundidos)

Tabla 1 – Espesores obtenidos en función del tratamiento aplicado

Tratamiento	Espesor medio (µm)
DC Exp - 10hs - 390	4.5
DC Ind - 20hs - 420	15.1
LEII 15% - 400	2.5
LEII 15% - 430	3.3
LEII 30% - 400	3.1
LEII 30% - 430	3.2
PI3 P1 - 385	1.2
PI3 P1 - 400	2.0
PI3 P2 - 385	1.6
PI3 P2 - 400	2.2
PI3 P2 - 430	3.8

La Figura 3 corresponde a un set de fotografías de la superficie luego de los tratamientos de nitruración. Tanto en las correspondientes a LEII como a PI3 se pueden observar pequeños puntos oscuros, los mismos corresponden a una vista normal de las inclusiones.

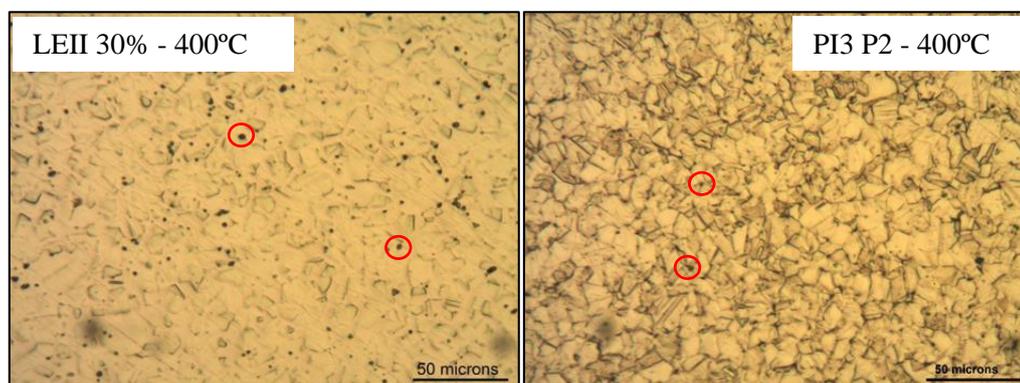


Figura 3 - Microscopía óptica de la zona sin corroer para muestras tratadas con LEII y PI3.

3.1 Ensayos de corrosión

Las Figura 4a, b y c muestra las curvas de polarización anódicas cíclicas correspondientes a cada tratamiento, la Figura 5 corresponde a la selección de los mejores resultados, comparados con el patrón.

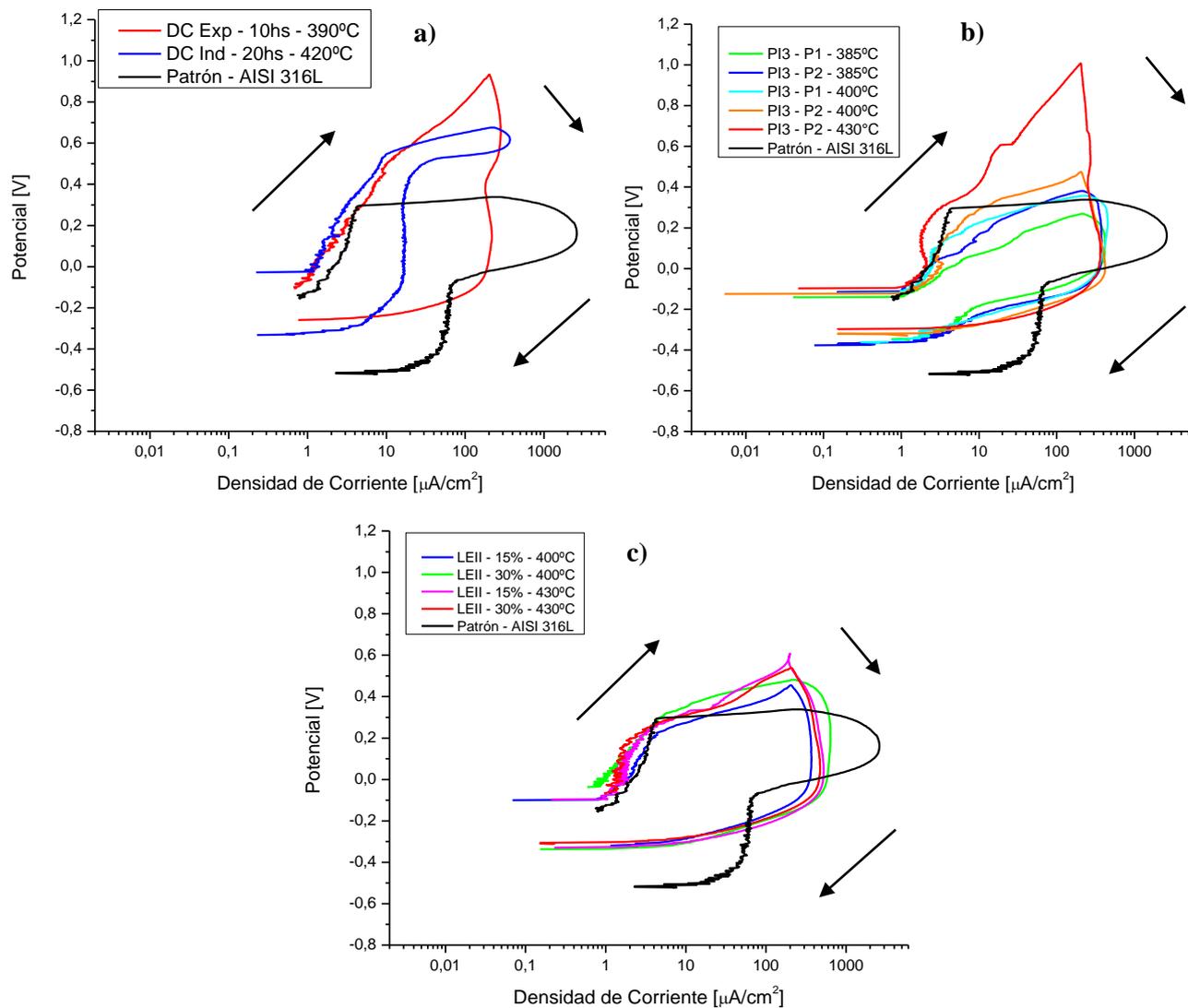


Figura 4 - Curvas de polarización anódica. Se muestran los resultados de muestras tratadas mediante: a) DC, b) PI3 y c) LEII.

Para el caso de las muestras tratadas mediante PI3, temperaturas menores a 400° conllevan a una resistencia a la corrosión menor que la del patrón. En estos casos, las densidades de corriente a lo largo del barrido anódico, se mantienen mayores a las correspondientes al metal base. Una temperatura mayor en este tratamiento repercute positivamente en los resultados. Así mismo la muestra nitrurada mediante PI3 a 430°C, alcanza un valor de $E_{200}=1$ V, que es 3 veces mayor al correspondiente al metal base.

Las muestras nitruradas con LEII muestran densidades de corriente similares a las del acero AISI 316L durante el barrido anódico. Sin embargo alcanzan un valor mayor de E_{200} , pudiendo implicar esto una ligera mejora en la resistencia a la corrosión localizada.

Las muestras nitruradas mediante reactores DC, tanto el industrial como el experimental, producen muestras nitruradas con una marcada mejora en la resistencia a la corrosión del metal base.

Uno de los posibles factores en los distintos comportamientos observados en las curvas potenciodinámicas es la diferencia en los espesores obtenidos (Tabla 1).

Se observa cómo en todos los tratamientos hay al menos un set de parámetros que resultan en una mejora en la resistencia a la corrosión del acero base (las densidades de corriente son menores y los E_{200} son mayores que los correspondientes a la muestra patrón). La Figura 5 resume los mejores resultados para cada método y los parámetros de tratamiento correspondientes.

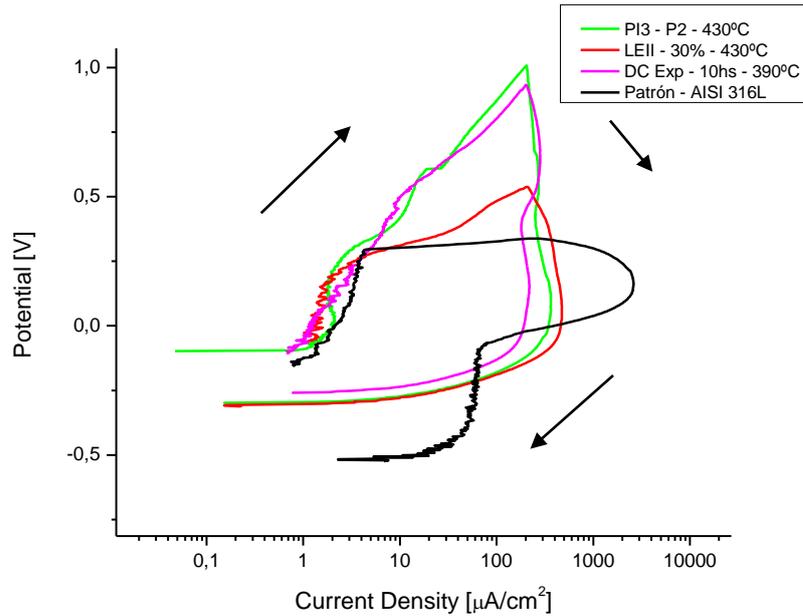


Figura 5 - Curvas de polarización mostrando los resultados con mayor resistencia para cada tratamiento.

Cuando las muestras corroídas son observadas al microscopio (Figura 6) se pueden ver productos de corrosión rodeando los puntos oscuros que mencionamos anteriormente (Figura 3). Sin embargo este ataque es muy superficial, ya que resulta imposible de detectar mediante el SEM con el barrido de electrones secundarios. Si se realiza un barrido con electrones retrodifundidos, se pueden identificar debido a la diferencia de composición química de los productos de corrosión. Como el daño superficial observado no parecía coherente con los altos valores de corriente obtenidos en los ensayos de polarización cíclica, se realizaron cortes transversales para determinar la profundidad del ataque. Los estudios mediante microscopía óptica y electrónica de barrido permitieron caracterizar la morfología de ataque. Se determinó que en las zonas que presentan productos de corrosión rodeando las inclusiones, se produce un pit subsuperficial como se muestra en la Figura 7. El ataque pareciera localizarse en el metal base, por debajo de la capa nitrurada.

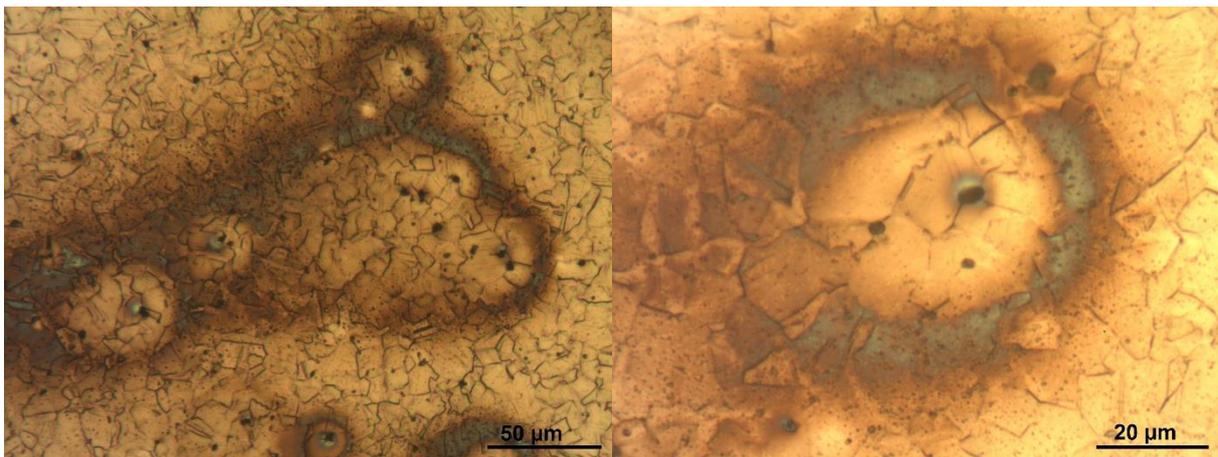


Figura 6 - Microscopía óptica de la región corroída en una muestra nitrurada mediante LEII con 30% del ciclo activo y tratada a 430°C. a) 20x y b) 50x

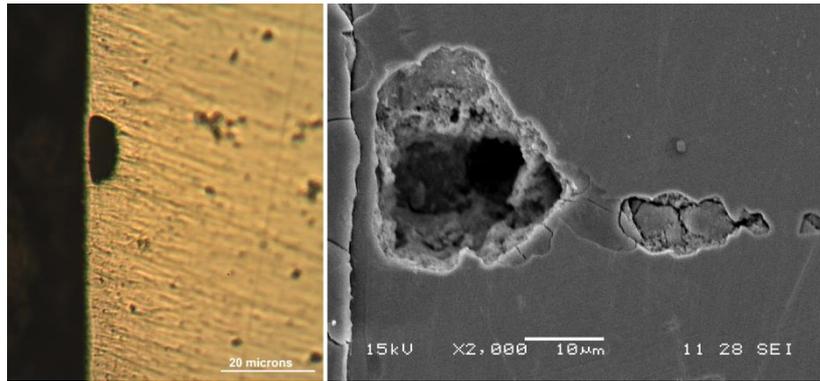


Figura 7 - Sección transversal de una muestra nitrurada mediante LEII a 400°C con un ciclo activo de 30%, localizando la posición de un pit en la zona ensayada. Izquierda: Microscopía óptica, derecha: SEM.

Dada la dificultad de encontrar pits cortando transversalmente con una sierra de baja velocidad, se recurrió a la utilización de un SEM/FIB para ubicar el pit en la superficie y hacer un corte transversal más exacto y con menos deformación plástica. Se confirmó lo observado en la microscopía de la Figura 6 pero además se encontraron compuestos conteniendo S y Mn en la zona perforada de la capa nitrurada. Si bien no es posible determinar mediante EDS si se trata de productos de corrosión o de la inclusión no disuelta, lo que se puede observar es la presencia de un canal entre la superficie y el sustrato, pasando a través de la capa nitrurada. La Figura 8 muestra el pit, junto con el espectro de EDS hecho en la zona central del pit.

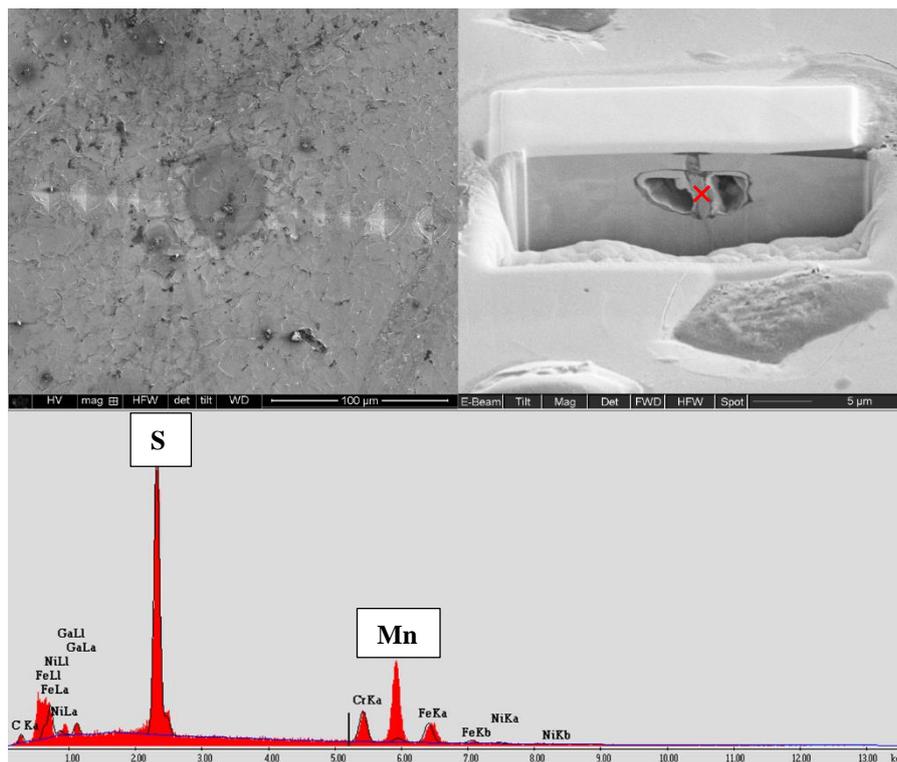


Figura 8 - Arriba-Izquierda: Micrografía SEM mostrando un pit rodeado por improntas que facilitan su ubicación. Arriba-Derecha: Pit observado transversalmente mediante SEM luego de haber erosionado la superficie mediante el FIB. Abajo: Espectro EDS de la zona central del pit, mostrando la composición de la inclusión, que resultó ser MnS.

Si bien es aceptado que las inclusiones de MnS son puntos de nucleación de los pits en los aceros inoxidable austeníticos, existe discusión en la literatura sobre las propiedades electroquímicas de las inclusiones en función de la composición química de las mismas y sobre la iniciación del ataque localizado (disolución de la interfase inclusión-matriz o de la propia inclusión)[26]. Para los aceros nitrurados, se ha encontrado que las inclusiones actúan como un canal de comunicación entre el electrolito y el metal base.

Al observar la sección transversal de la región ensayada se descubrió que la mayor cantidad de ataque estaba debajo de la capa nitrurada en la forma de pits semiesféricos conectados con el electrolito por una región adyacente a las inclusiones. Esto confirma también el efecto beneficioso de la presencia de austenita expandida en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos.

La resistencia a la corrosión parece estar dominada preferentemente por el espesor de película generada, lo cual es concordante con el hecho que los pits actúan como canal entre el material base, que recibe la mayor cantidad del daño, y el electrolito. A mayores espesores, son menos las inclusiones que conectan el material base con la superficie, y en las que todavía lo hacen, el camino de difusión sería mayor.

4. CONCLUSIONES

Se nitruraron muestras de acero inoxidable austenítico 316L por diversos tratamientos asistidos por plasma, variando en cada uno de ellos parámetros como temperatura, tiempo y presión. Luego de los ensayos potenciodinámicos realizados sobre las muestras tratadas, encontramos que para los diferentes sets de variables evaluados, las mejores condiciones resultaron ser las de PI3 con la mayor presión y temperatura, y las de DC del reactor experimental a 10hs y 390°C. Estas dos condiciones generaron las capas más gruesas, por lo que se propone que el aumento de espesor de la capa mejora el comportamiento a la corrosión. Sin embargo, la muestra obtenida en el reactor industrial DC, posee un comportamiento comparable al de éstas, aun cuando su espesor es 3 veces mayor que el obtenido en el reactor experimental. Por lo tanto, para lograr una justificación más completa del efecto del espesor se necesita llevar a cabo un estudio con mayor número de condiciones y profundidades.

Se ha encontrado una morfología de ataque por corrosión similar en todas las muestras nitruradas; una fina película de productos de corrosión rodeando las inclusiones de sulfuro de manganeso.

La corriente producida proviene principalmente de una forma de ataque hasta el momento no reportada en la cual el pit se localiza debajo de la superficie nitrurada. Las inclusiones sirven de canal de comunicación con el electrolito, sin embargo no fue posible determinar si la disolución de las mismas era completa, ya que en el análisis químico mediante EDS sólo proporciona análisis elemental (Mn y S).

Es necesario realizar más experimentos para poder determinar qué es lo que ocurre con las inclusiones durante el ataque. Para esto se incluirán muestras preparadas a partir de la barra acero en el sentido transversal de la misma. De esta manera las inclusiones estarán alargadas en la superficie, pudiendo evaluar este efecto, así como el aumento de área de inclusión, y la disminución de su profundidad. Así mismo se comparará con un acero con menor contenido de inclusiones (AISI 316L grado quirúrgico) nitrurado.

REFERENCIAS

1. A. Barhoum and B. Alaraj, "The Effect of Heat Gas Nitriding on Some Mechanical Properties of Plain Carbon Steel B St-3 sp"; *Energy Procedia*; Vol. 19 (2012), p. 167-174. (paper)
2. B. Selçuk, R. Ipek, M. B. Karamiş and V. Kuzucu, "An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing)"; *Journal of Materials Processing Technology*; Vol. 103 (2000), p. 310-317. (paper)
3. A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevensom and A. Matthews, "Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 62 (1993), p. 608-617. (paper)
4. G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short and J. Tendys, "Ion-assisted surface modification by plasma immersion ion implantation"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 103-104 (1998), p. 212-217. (paper)
5. D. L. Williamson, J. A. Davis and P. J. Wilbur, "Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 103-104 (1998), p. 178-184. (paper)
6. C. Blawert, B. L. Mordike, Y. Jirásková and O. Schneeweiss, "Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 116-119 (1999), p. 189-198. (paper)
7. J. Baranowska, "Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 180-181 (2004), p. 145-149. (paper)
8. L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. Leon, R. Guevara and M. H. Staia, "Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 201 (2006), p. 4424-4429. (paper)

9. C. Blawert, H. Kalvelage, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jirásková and O. Schneeweiss, "Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 136 (2001), p. 181-187. (paper)
10. R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, P. J. Wilbur, J. A. Davis, D. L. Williamson and G. A. Collins, "A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 83 (1996), p. 235-242. (paper)
11. A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto and T. Bacci, "Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions"; *Corrosion Science*; Vol. 48 (2006), p. 1513-1527. (paper)
12. K. Ram Mohan Rao, S. Mukherjee, S. K. Roy, E. Richter, W. Möller and I. Manna, "Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 201 (2007), p. 4919-4921. (paper)
13. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci and G. Pradelli, "Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 200 (2006), p. 5505-5513. (paper)
14. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto and T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 200 (2005), p. 2474-2480. (paper)
15. A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto and T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 200 (2006), p. 3511-3517. (paper)
16. D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei and 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"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 65 (1994), p. 15-23. (paper)
17. T. Bell, "Current Status of Supersaturated Surface Engineered S-phase Materials"; *Key Engineering Materials*; Vol. 373-374 (2008), p. 289-295. (paper)
18. L. Escalada, J. Lutz, S. Mändl, D. Manova, H. Neumann and S. Simison, "Corrosion properties of stainless steel 316L after energetic nitrogen insertion"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 211 (2012), p. 76-79. (paper)
19. N. Mingolo, A. P. Tschiptschin and C. E. Pinedo, "On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 201 (2006), p. 4215-4218. (paper)
20. C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel"; *Corrosion Science*; Vol. 46 (2004), p. 1527-1547. (paper)
21. L. Escalada, J. Lutz, S. P. Brühl, M. Fazio, A. Márquez, S. Mändl, D. Manova and S. N. Simison, "Microstructure and corrosion behavior of AISI 316L duplex treated by means of ion nitriding and plasma based ion implantation and deposition"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 223 (2013), p. 41-46. (paper)
22. D. Manova, I. M. Eichentopf, D. Hirsch, S. Mandl, H. Neumann and B. Rauschenbach, "Influence of Microstructure on Nitriding Properties of Stainless Steel"; *Plasma Science, IEEE Transactions on*; Vol. 34 (2006), p. 1136-1140. (paper)
23. L. C. Gontijo, R. Machado, E. J. Miola, L. C. Casteletti, N. G. Alcântara and P. A. P. Nascente, "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel"; *Materials Science and Engineering: A*; Vol. 431 (2006), p. 315-321. (paper)
24. S. P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. G. Lamas and A. Cabo, "Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding"; *Surface and Coatings Technology*; Vol. In Press, Corrected Proof (2010), p. (paper)
25. A. D. Sosa, M. D. Echeverría, O. J. Moncada and S. N. Simison, "Surface reactivity of thin wall ferritic ductile iron. The effect of nodule count and grinding variables"; *Materials Letters*; Vol. 62 (2008), p. 100-102. (paper)
26. D. E. Williams, M. R. Kilburn, J. Cliff and G. I. N. Waterhouse, "Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion"; *Corrosion Science*; Vol. 52 (2010), p. 3702-3716. (paper)