

## MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 316L NITRURADO POR PLASMA DC-PULSADO

E. De Las Heras<sup>a</sup>, F. Walther<sup>a</sup>, P. A. Corengia<sup>a</sup>, G. Ybarra<sup>b</sup>, C. Moína<sup>b</sup>, N. Mingolo<sup>c</sup>, S. Brühl<sup>d</sup>, Cabo<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, C.C. 157, B1650WAB San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Electrodeposición y Procesos Superficiales, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, C.C. 157, B1650WAB San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>c</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, Buenos Aires, Argentina.

<sup>d</sup> Facultad Regional C. del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, 3260 Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

<sup>e</sup> Ionar S.A., (B1650LOP) Buenos Aires, Argentina. [ionar@olsinectis.com.ar](mailto:ionar@olsinectis.com.ar)

Email: [lasheras@inti.gov.ar](mailto:lasheras@inti.gov.ar)

### RESUMEN

*La nitruración iónica es un tratamiento ampliamente usado en aceros inoxidable debido a que permite realizar procesos a bajas temperaturas, confiriendo a las piezas una alta dureza superficial, resistencia al desgaste y a la fatiga, sin disminuir su resistencia a la corrosión.*

*En el presente trabajo se nitruraron muestras de acero inoxidable AISI 316L en un reactor industrial bajo una descarga DC-pulsada durante 20 h a 673 K utilizando una mezcla 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>.*

*Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. La capa nitrurada fue analizada por difracción de Rayos X y medición de nanodureza. La resistencia a la corrosión fue evaluada mediante ensayos potenciostáticos en una solución NaCl 3%.*

*La muestra nitrurada presentó una capa continua y uniforme de aspecto claro. Del análisis por difracción de Rayos X se desprende que la capa nitrurada corresponde a una solución sólida metaestable supersaturada de nitrógeno llamada austenita expandida ( $\gamma$ N). El análisis de la topografía permitió observar una variación de la rugosidad.*

*Las curvas de polarización de la muestra nitrurada determinaron que el material no se pasiva, alcanzando corrientes de corrosión altas.*

*El estudio realizado permitió aportar al entendimiento de la relación entre microestructura, propiedades mecánicas y comportamiento frente a la corrosión de las muestras nitruradas.*

**Palabras clave:** nitruración iónica, AISI 316L, microestructura, corrosión

### INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables son utilizados en áreas de la industria en las cuales la *performance* frente a la corrosión debe ser alta, ejemplo de ello son la industria alimenticia, química y *off-shore* entre otras. Sin embargo la resistencia frente al desgaste de estos aceros es pobre, motivo por el cual generalmente se realizan tratamientos superficiales para mejorar dicha propiedad [1, 2].

El endurecimiento superficial por medio de la nitruración permite obtener una capa superficial de alta dureza sin por ello afectar las propiedades del sustrato [3]. Convencionalmente, los tratamientos de nitruración eran realizados a temperaturas aprox. de 823 K, hecho que mejoraba las condiciones frente al desgaste pero disminuía la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de nitruro de cromo (CrN, Cr<sub>2</sub>N) [4,5]. Actualmente la nitruración iónica es una técnica extensamente utilizada debido que permite realizar tratamientos a bajas temperaturas (entre 573 y 723 K) [6] posibilitando, además, la eliminación de la película pasiva, mediante un *sputtering* previo al tratamiento, favoreciendo la difusión de nitrógeno en el material.

La nitruración iónica de los aceros inoxidables austeníticos a baja temperatura produce una fase supersaturada en nitrógeno metaestable llamada comúnmente “austenita expandida” ( $\gamma$ N). Comparada con las fases de equilibrio  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N y  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N formadas en hierro puro o en matrices de acero ferrítico, esta fase puede retener un mayor porcentaje de nitrógeno en solución [7]. Por medio de difracción de Rayos X (XRD) [4,5,8], los difractogramas mostraron que los picos hallados de las capas nitruradas a baja temperatura se

encuentran desplazados hacia ángulos menores y ensanchados en comparación con los correspondientes a la estructura  $\gamma$  (fcc) sin nitrurar. Los ensayos de corrosión realizados en solución NaCl [9,10] mostraron que el acero inoxidable austenítico nitrurado por plasma a baja temperatura posee una buena resistencia al pitting para tratamientos a bajas temperaturas.

En el presente trabajo se estudiaron las fases halladas en muestras nitruradas por plasma DC-pulsado a 673 K durante 20 h por medio de microscopía óptica (OM), electrónica de barrido (SEM) y XRD, la topografía se analizó con SEM y microscopía de fuerza atómica (AFM) mientras que la resistencia a la corrosión fue evaluada por medio de la obtención de curvas de polarización en solución NaCl 3% a temperatura ambiente.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó un acero con la siguiente composición química (% peso): C, 0.02; Mn, 1.53; P, 0.023; S, 0.024; Si, 0.69; Cr, 16.4; Ni, 10.4; Mo, 2.00; Fe, balance. El material sin tratar presentó una estructura austenítica con tamaño de grano correspondiente al N° 8 de la Norma ASTM E 112-01 con inclusiones de sulfuro de manganeso y de dureza  $\sim$  83 HRB.

Se prepararon muestras cilíndricas de 25.4 mm de diámetro y 10 mm de alto con una preparación superficial correspondiente a papel de granulometría 600.

En forma previa a la nitruración, se realizó un sputtering durante 3h usando una mezcla de 50% Ar + 50%  $H_2$  con el objeto de remover la película pasiva que protege al acero inoxidable. El tratamiento fue llevado a cabo en un reactor industrial bajo las condiciones detalladas en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Condiciones de nitruración

Tiempo	Temperatura	Presión	Atmósfera	Tensión	Pulso on/off	D. de corriente
20 h	673 K	6.5 hPa	75% $H_2$ +25% $N_2$	700 V	70-200 $\mu$ s	$\sim$ 1 A.cm <sup>-2</sup>

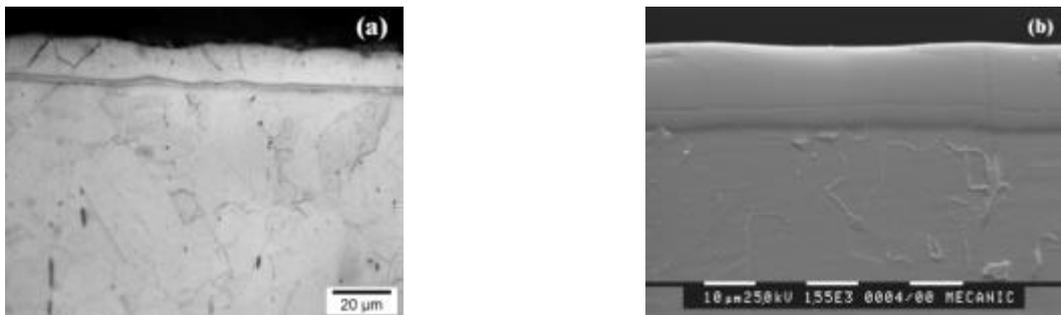
Las muestras obtenidas fueron cubiertas con una película de níquel, de forma de proteger la capa nitrurada para su preparación metalográfica. La observación se realizó por medio de OM Zeiss Axiotech y SEM Philips SEM 505. La microdureza Vickers se obtuvo con un microdurómetro Akashi MVK-H2. La caracterización mecánica se realizó mediante un ultramicrodurómetro FISHEROSCOPE H100 V, efectuándose diez ensayos para cada muestra, el rango de carga utilizada fue de 0.4 –100 mN en carga y descarga, el número de pasos fue 40 y el indentador utilizado fue Vickers. La topografía fue caracterizada por medio de SEM y AFM, en un microscopio Surface Imaging Systems GmbH en modo no-contacto.

Las superficies fueron caracterizadas por difracción de Rayos X en un difractor Philips PW 1810 usando radiación de  $\lambda_{CuK\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$  y  $\lambda_{CoK\alpha}=1.7890 \text{ \AA}$  en un rango de  $2\theta$  desde  $20^\circ$  a  $120^\circ$ .

El comportamiento frente a la corrosión de las muestras tratadas fue estudiado por métodos electroquímicos. Las mediciones se llevaron a cabo con un potenciostato EG&G PAR 273A en una celda electroquímica de tres electrodos, a temperatura ambiente, empleando una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s. Se usó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de Pt. El electrolito empleado fue NaCl 3 %.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

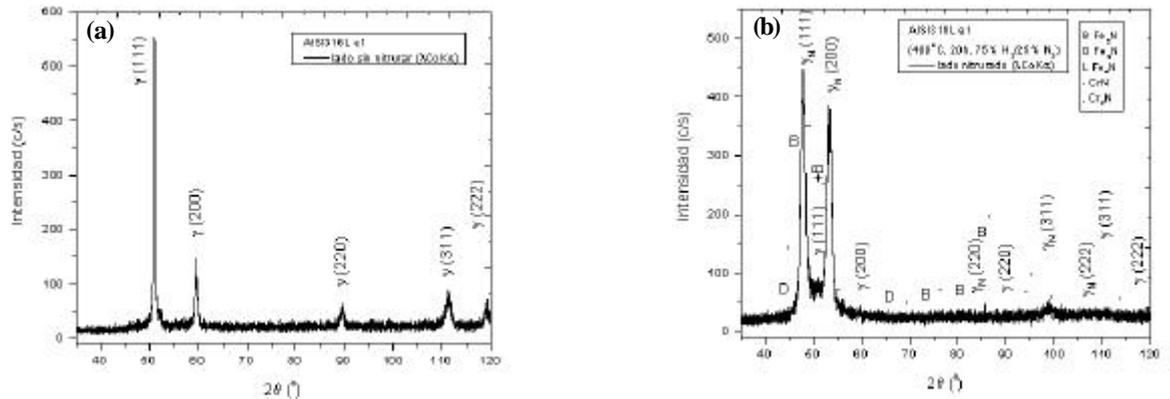
### Microestructura



**Figura 1.** Micrografías óptica (a) y electrónica de barrido (b) de un corte transversal de una muestra de AISI 316L nitrurado a 673 K durante 20h.

La **Figura 1** muestra el corte transversal de una muestra nitrurada en las condiciones detalladas en la **Tabla 1**; las micrografías revelan una capa continua y uniforme, la cual no ha sido afectada por el reactivo químico. El espesor de capa medido fue de aprox. 17  $\mu\text{m}$ . La dureza medida sobre la superficie fue de 1250 HV<sub>100g</sub> y una transición abrupta entre la capa nitrurada y el material base.

Por medio de difracción de Rayos X fue posible estudiar las fases presentes en la capa nitrurada. La **Figura 2** presenta los difractogramas correspondientes a la superficie de muestras sin nitrurar y nitruradas



**Figura 2.** Diagrama de difracción RX para radiación  $\lambda\text{CoK}_\alpha$  (a) sin nitrurar, (b) nitrurado

De la información aportada por los difractogramas obtenidos se observó que la fase presente en forma mayoritaria en la muestra nitrurada fue austenita expandida  $\gamma_N$  acompañada de picos de menor intensidad correspondientes a nitruros del tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  y  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

La asimetría presentada por los picos  $\gamma_N$  resulta por efecto de la presencia de nitruros y el ensanchamiento de los mismos tiene en cuenta el efecto de la incorporación del nitrógeno en la red austenítica. Asimismo los picos de la muestra nitrurada se encuentran desplazados hacia ángulos menores respecto de los hallados para la muestra sin nitrurar.

Del análisis de los difractogramas también se desprende que la estructura cristalina de la austenita expandida puede ser bien representada por una estructura triclinica especial. Diferentes trabajos estudiaron la estructura de la austenita expandida proponiendo que es tetragonal [6] u ortorrómbica. Sin embargo M. P. Fewell y col. [11] han evaluado que la distorsión que presenta la estructura cúbica es diferente de la que debería presentarse para que dicha estructura sea tetragonal e insuficiente para que la ortorrómbica sea factible. De dicho análisis, los autores han inferido que la estructura cristalina que representa a la fase austenita expandida corresponde a una estructura triclinica especial [11] la cual introduce una distorsión  $\epsilon$  de los ángulos de la celda fcc presentando un parámetro de red igual en las tres direcciones cristalinas.

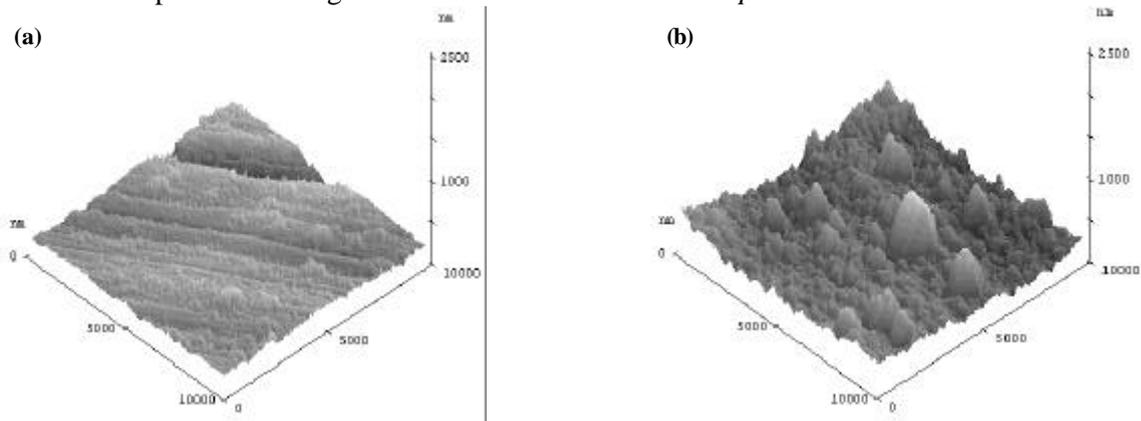
El desplazamiento observado en los picos puede atribuirse a la presencia de tensiones residuales y/o fallas de apilamiento. Del cálculo de los desplazamientos  $\Delta 2\theta$  o la variación del parámetro de red  $\Delta a$  [12] de la fase analizada se obtuvo que el valor calculado para la densidad de fallas de apilamiento en la austenita  $\gamma_N$  de la muestra nitrurada es elevado comparado con el sustrato de austenita  $\gamma$  sin nitrurar.

Por otro lado si contemplamos la presencia de tensiones residuales, el cambio en el parámetro de red de la austenita expandida considerando una estructura triclinica representa una expansión de la red del orden del 11%, pudiendo inferirse que existen tensiones residuales de compresión elevadas. Este resultado es similar tanto para los valores hallados utilizando radiación  $\lambda\text{Cu}$  como  $\lambda\text{Co}$  lo cual indicaría que en la capa nitrurada no existen importantes variaciones en la concentración de nitrógeno. Asimismo comparando el ensanchamiento de los picos, (FWHM) para distintas profundidades de la capa nitrurada, se observa que estos presentan un importante incremento respecto de los hallados para la austenita sin nitrurar. Este comportamiento se encuentra directamente relacionado con el incremento de microdeformaciones y microtensiones.

### Topografía

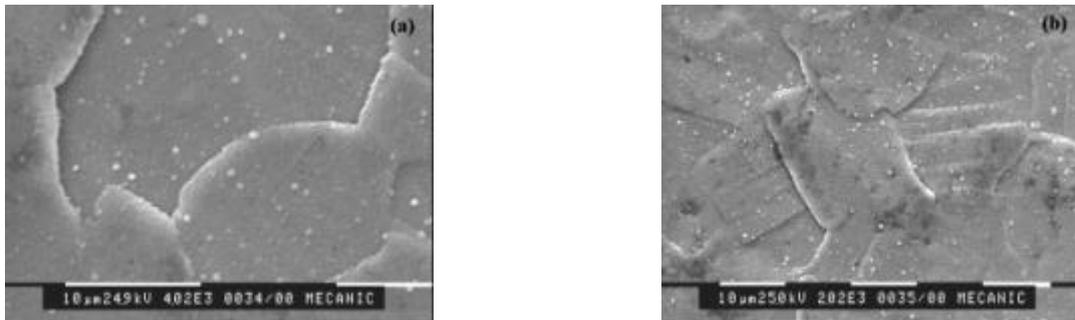
De la observación de las imágenes AFM pudimos notar que la rugosidad superficial de las muestras nitruradas aumentó respecto de la superficie sin nitrurar. Las primeras presentaron la Máxima diferencia de altura pico-valle de  $\sim 799\text{nm}$  mientras que en las segundas el valor fue de  $\sim 408\text{nm}$ . La **Figura 3** corresponde a imágenes AFM, de un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de las superficies estudiadas. En la muestra sin nitrurar (**Figura**

3a) se pueden observar las marcas típicas del desbaste mecánico. Posteriormente a la nitruración (**Figura 3b**) las marcas han desaparecido distinguiéndose microformaciones o *droplets* de diferentes alturas.



**Figura 3:** (a) Imagen AFM de la muestra sin tratar (b) muestra nitrurada a 673 K durante 20 h.

En la **Figura 4** se observan micrografías SEM de la superficie de la muestra nitrurada en las condiciones determinadas en la **Tabla I**.



**Figura 4:** Micrografías SEM de la superficie de una muestra de AISI 316L nitrurado a 673 K durante 20 h. (a) 4000x, (b) 2000x

En la **Figura 4 a** se pueden observar los granos correspondientes al material base, los bordes de grano parecerían presentar un significativo relieve. Esta topografía, también observada por otros autores [13,14], podría deberse al *cathodic sputtering* realizado tanto en el proceso de *sputtering*, previo al tratamiento, como también durante el transcurso de la nitruración.

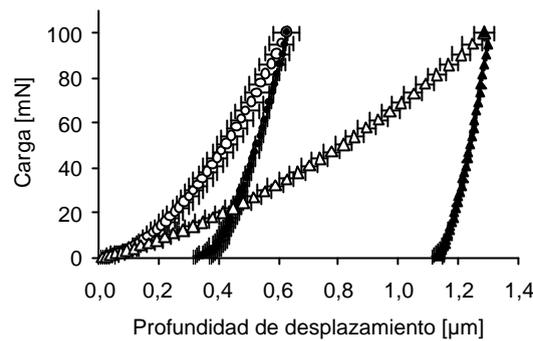
En la **Figura 4 b** se observa la morfología de la superficie nitrurada, la misma es atribuida según algunos autores [12-14], a la presencia de bandas de deslizamiento dentro de los granos, este hecho podría deberse a las tensiones generadas por la saturación de la superficie con nitrógeno lo cual introduce altas tensiones de compresión causando deformación plástica en la superficie del material.

### Nanodureza

Las propiedades mecánicas de las superficies sólidas frecuentemente difieren desde la superficie hacia el material base, por ello el ensayo de nanoindentación es uno de los pocos métodos disponibles para estudiar estas propiedades en escala nanométrica [15]. En la **Figura 5** se presentan las curvas carga vs profundidad de desplazamiento de la medición de nanodureza de la superficie de una muestra sin nitrurar y nitrurada bajo el rango de cargas de 0.4 a 100 mN.

El Módulo de Young y la dureza superficial determinada para las muestras sin nitrurar y nitrurada fue de 118 Gpa y 2289 N/mm<sup>2</sup> y 186 Gpa y 9590.6 N/mm<sup>2</sup> respectivamente.

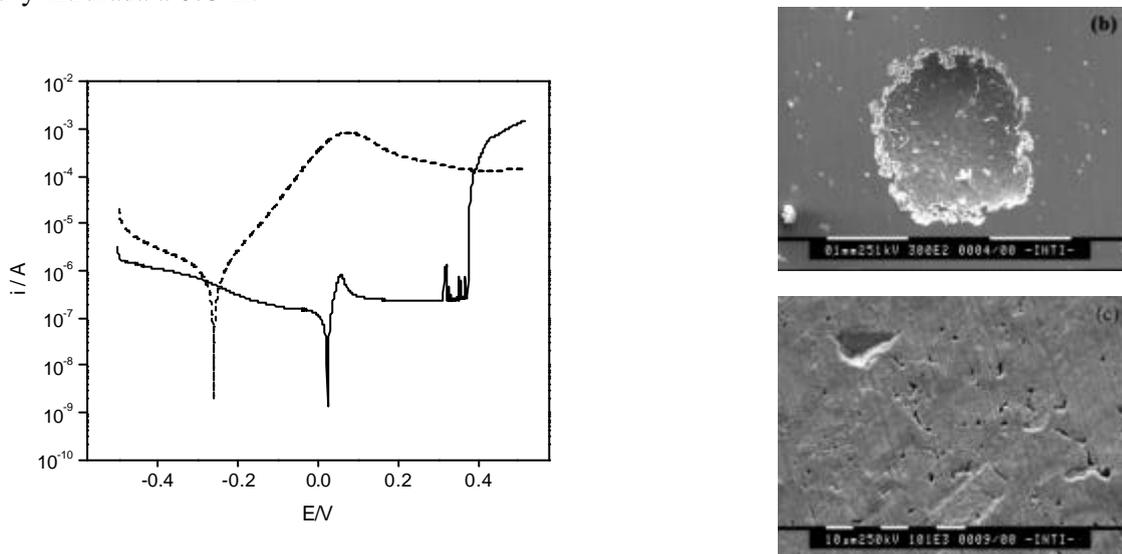
Del gráfico podemos observar que la curva correspondiente a la muestra nitrurada se halla desplazado hacia menores valores de profundidad de impronta en comparación con la muestra sin tratar. Este hecho observado no solo estaría asociado a la mayor dureza presentada por la superficie sino también a la existencia de tensiones residuales [16].



**Figura 5:** Curva carga-desplazamiento de una muestra nitrurada y sin nitrurar. Muestra sin nitrurar  $\triangle$  Carga -  $\blacktriangle$ descarga. Muestra nitrurada  $\circ$  Carga -  $\bullet$ Descarga

### Mediciones electroquímicas

En la **Figura 6a** se muestran las curvas de polarización correspondientes a las muestras de acero sin nitrurar y nitrurada a 673 K.



**Figura 6.** (a) Curvas potenciodinámicas de las muestras sin nitrurar (- -) y nitrurada (- -); micrografía SEM de la superficie luego del ensayo de polarización de una muestra de AISI 316L sin nitrurar (b) y nitrurada a 673 K (c).

El acero sin nitrurar muestra el típico comportamiento de un AISI 316. El potencial de corrosión en las condiciones experimentales utilizadas es de alrededor de 0.05 V vs SCE. La rama anódica muestra la transición activo/pasivo seguida de una zona de pasividad con bajas corrientes de corrosión. La corrosión localizada debida a la acción de los iones cloruro comienza en 0.30 V, manifestándose como *spikes* que indican un proceso de picado/repasivación. El brusco aumento de corriente a 0.40 V muestra el inicio de la corrosión por picado. El acero nitrurado presenta un comportamiento totalmente distinto. El potencial de corrosión se corre unos 0.30 V hacia valores negativos. La corriente de corrosión, obtenida a partir de la intersección de las zonas rectas (zonas de Tafel) de las ramas anódica y catódica, resulta ser un orden de magnitud mayor que la obtenida para el material base en el mismo medio. Por otra parte, la rama anódica muestra que el material no se pasiva, alcanzando altos valores de corriente a potenciales positivos respecto del potencial de corrosión. En la micrografía de la **Figura 6c** se muestra el estado de la superficie del material luego del ensayo de polarización. Se observa la presencia fisuras debidas a corrosión intergranular así como picaduras de geometría irregular. Esta morfología de picado difiere de las picaduras hemisféricas que presenta el material sin nitrurar (**Figura 6b**).

### CONCLUSIONES

1. La nitruración iónica a baja temperatura de un acero AISI 316L permitió obtener una capa nitrurada continua y uniforme de un espesor aprox. de 17µm. Por medio de difracción de rayos X se determinó que la

fase presente es mayoritariamente austenita expandida  $\gamma_N$ , no detectando una presencia importante de nitruros. La estructura cristalina de la fase estudiada podría ser representada por una estructura triclinica especial. Debido a que la nitruración introduce una marcada expansión de la red de austenita esto promueve la presencia de importantes tensiones residuales de compresión y microdeformaciones.

2. De las imágenes obtenidas de las superficies nitrurada y sin nitrurar por medio de AFM y SEM, se distingue que las muestras nitruradas presentan un aumento de la rugosidad superficial. Asimismo se distinguieron los bordes de grano y la presencia de bandas de deslizamiento. Este efecto podría atribuirse a la presencia de altas tensiones de compresión debido a la saturación de la superficie con nitrógeno, hecho que fue confirmado por los valores determinados por nanodureza.

3. Los ensayos de corrosión revelan que la muestra sin nitrurar presenta el típico comportamiento de un AISI 316, exhibiendo la rama anódica una zona de transición activo/pasivo seguida de una zona de pasividad con bajas corrientes de corrosión. En el caso de la muestra nitrurada la rama anódica muestra que el material no se pasiva, alcanzando altas corrientes de corrosión.

#### AGRADECIMIENTOS:

*Los autores quieren agradecer al Centro de Caracterización Superficial y Tribología de la Fundación INASMET, España*

#### REFERENCIAS

1. X. Y. Li: Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability; Surface Engineering, 2001, Vol **17** N°2 pp 147-152
2. E. De Las Heras, F. Walther, P. A. Corengia, M. O. Quinteiro, A. Cabo, S. Brühl, S. Sommadossi: Anales SAM/CONAMET, 2004, pp 909-912.
3. K. Ozbayal, O. T. Inal: Structure and properties of ion-nitrided stainless steels; Journal of Materials Science, 1986, Vol **21** pp 4318-4326
4. Z. L. Zhang, T. Bell: Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel; Surface Engineering, 1985, Vol **2** N°2 pp 131-136
5. Y. Sun, X. Li, T. Bell: X-Rax diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels; Journal of Materials Science, 1999, Vol **34** pp 4793-4802
6. V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E. I. Meletis: Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel: Surface and Coatings Technology; 2002, Vol **160** pp 249-258
7. Xu Xiaolei, Wang Liang, Yu Zhiwei, Hei Zukun: A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe; Surface and Coatings Technology; 2005, Vol **192** pp 220-224
8. S. P. Hannula, P. Nenonen, J. P. Hirvonen: Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steels; Thin Solid Films, 1989, Vol **181** pp 343-350
9. Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis: The response of austenite stainless steels to low-temperature plasma nitriding; Heat Treatment of Metals, 1999, Vol **1** pp 9-16
10. C. X. Li, T. Bell: Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel; Corrosion Science, 2004, Vol **46** pp 1527-1547
11. M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, G. A. Collins: The nature of expanded austenite; Surface and Coatings Technology; 2000, Vol **131** pp 300-306
12. Xiaolei Xu, Zhiwei Yu, Liang Wang, Jianbing Qiang, Zukun Hei: Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel: Surface and Coating Technology Vol **162**, 2003, pp 242-247
13. Wang Liang, Xu Xiaolei, Xu Jiujun, Shi Yaqin: Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature; Thin Solid Films Vol. **391**, 2001, pp 11-16
14. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci: Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature; Surface and Coatings Technology (2005) A. in press
15. J. Woïrgard, J-C. Dargenton, C. Tromas, V. Audurier: A new technology for nanohardness measurements principle and applications; Surface and Coating Technology Vol **100-101**, 1998, pp 103-109
16. A. W. Warren, Y. B. Guo, M. L. Weaver: The influence of machine induced residual stress and phase transformation on the measurement of subsurface mechanical behavior using nanoindentation; Surface and Coating Technology, 2005, A. in press