

Tópico: C7.Películas delgadas y tratamientos de superficie

Resistencia al desgaste y corrosión de AISI 316L nitrurado por dos diferentes métodos asistidos por plasma

Laura S. Vaca^{a,*}, **Mauro Moscatelli**^a, **Amado Cabo**^b, **Darina Manova**^c, **Silvia N. Simison**^d, **Lisandro Escalada**^d, **Sonia P. Brühl**^a

^a Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Argentina

^b IONAR S.A, Arias 3422, C1430CRD Ciudad de Buenos Aires, Argentina

^c Leibniz Institute for Surface Modification (IOM), Perlosestrasse 15, Leipzig D-04318, Alemania

^d INTEMA División Corrosión y CONICET, Fac. de Ingeniería, Univ. Nac. de Mar del Plata, J.B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

* Autor correspondiente: laurasvaca@gmail.com

ABSTRACT

The AISI 316L is widely used for the chemical and food industries because it has an excellent corrosion resistance, but its hardness and wear resistance should be improved to extend its application without losing anticorrosion properties.

Ion nitriding is a plasma assisted thermochemical method of diffusing nascent nitrogen into the surface of steels. Among others nitriding methods Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) can be found, which consists in ion implantation at high energies to a workpiece immersed in a plasma.

This work compares the results of the microstructure and wear resistance of AISI 316L stainless steel nitrided by PIII at 430 °C during 90 minutes and pulsed DC ion nitriding in an industrial equipment at 400 °C in a mixture of 20 % N₂-H₂ for 20 hours and in an experimental equipment at 410 °C in a mixture of 24 % N₂-H₂ for 6 hours.

The microstructural and tribological properties were evaluated by XRD, optical and electronic microscope, microhardness and pin-on-disk tests. The micrographs were used to measure the modified layer and the pin-on-disk tracks showed that all the samples lost much more mass than the untreated sample. Also that the one treated with PIII and the one nitrided in the experimental equipment presented the best results. It was verified that the corrosion resistance had not been affected in any of the studied cases. The samples were subjected to the drop test with Copper(II) sulphate pentahydrate, oxalic acid sensitization and cyclic polarization tests, which produced acceptable results.

Keywords: ion nitriding, PIII, pin-on-disk

RESUMEN

El acero inoxidable austenítico AISI 316L, muy requerido por la industria química y alimenticia, entre otras, presenta una excelente resistencia a la corrosión pero su baja dureza y resistencia al desgaste limitan sus aplicaciones, por lo que es necesario mejorar sus propiedades tribológicas preservando sus propiedades anticorrosivas.

La nitruración iónica es un tratamiento de difusión termoquímica asistido por plasma que modifica las capas superficiales del material, confiriéndole una dureza superior a la del material base. Entre otros métodos de nitruración se cuentan Plasma Immersion Ion Implantation (PIII), que es un tratamiento que consiste en la implantación de iones a altas energías sobre el contorno completo de la pieza, combinado con la difusión, y la nitruración DC, que es un tratamiento de difusión termoquímica asistido por plasma, más extendido industrialmente.

En este trabajo se comparan los resultados de microestructura y la resistencia al desgaste de AISI 316L nitrurado por PIII a 430 °C, durante 90 minutos y nitruración iónica DC pulsada en un equipo industrial a 400 °C, en una mezcla de 20 % N₂-H₂ por 20 horas y en un equipo experimental a 410 °C, en una mezcla de 24 % N₂-H₂ por 6 horas.

Las propiedades estructurales y tribológicas fueron evaluadas por DRX, microscopía óptica y electrónica (SEM), microdureza y ensayos de pin-on-disk. Las micrografías permitieron medir la capa modificada y los ensayos de pin-on-disk evidenciaron que todas las muestras perdieron mucho menos masa que la patrón y que la tratada con PIII y la nitrurada en equipo experimental presentaron los mejores resultados. En todos los casos, se comprobó que su resistencia a la corrosión no fuera afectada. Se las sometió a la prueba de hisopado con sulfato de cobre pentahidratado, sensitización con ácido oxálico y ensayos de polarización cíclica, obteniéndose resultados aceptables.

Palabras Clave: nitruración iónica, PIII, pin-on-disk

1. Introducción

El acero inoxidable austenítico AISI 316L es un material con excelentes propiedades anticorrosivas por lo que es muy requerido por la industria alimenticia, química, petrolera y para implantes médicos de reemplazo dentario, de articulaciones o de fijación de fracturas. Sin embargo, su elevado coeficiente de fricción y baja dureza hacen necesario someterlos a tratamientos de endurecimiento que aumenten su vida útil, sin afectar sus propiedades másicas y preservando o aumentando sus propiedades anticorrosivas, posibilitando ampliar el rango de aplicaciones [1-3].

Un método de endurecimiento es la nitruración, que consiste en la incorporación de nitrógeno en las capas superficiales para que, permaneciendo en solución o formando nitruros, aumente la dureza. En el caso de los aceros inoxidables, se debe evitar la formación de nitruros para preservar la resistencia a la corrosión. Los dos métodos clásicos de incorporación de nitrógeno son la difusión y la implantación.

La nitruración iónica es un tratamiento de endurecimiento de difusión termoquímica asistido por plasma que permite un fino control de los parámetros del proceso, lo que facilita el diseño de la estructura y la composición de la superficie en un rango de 5 a 20 micrones. El plasma es generado y sostenido por una descarga eléctrica DC o DC pulsada unipolar en una cámara de vacío que actúa como ánodo y el cátodo lo constituye la pieza a tratar. Como resultado de la nitruración se obtiene una capa de alta dureza y buena resistencia al desgaste, llamada austenita expandida o fase "S" que es nitrógeno en solución sin precipitación de nitruros, para conservar su resistencia a la corrosión. La estructura cristalográfica de esta fase es similar a la austenita pero con un parámetro de red mayor [4,5].

Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) es un tratamiento de nitruración que consiste en la implantación de iones a altas energías sobre el contorno completo de la pieza, combinando la difusión y la nitruración DC, disminuyendo el coeficiente de fricción y mejorando la resistencia al desgaste y corrosión [6-8].

En este trabajo se comparan dos tratamientos de nitruración iónica con descarga DC pulsada, uno en un equipo industrial, en un proceso de 20 h, y otro en un equipo experimental, en un proceso de 6 horas. Esto último se realizó para lograr un espesor comparable al que se logra con el tratamiento de implantación por PIII. En los tres casos se trabajó a baja temperatura para conservar la resistencia a la corrosión.

2. Metodología Experimental

2.1. Material y tratamientos

Las probetas de AISI 316L utilizadas en el trabajo fueron cortadas de una barra cilíndrica cuya composición química, certificada por el fabricante, es C, 0.017; Si, 0.330; Mn, 1.440; P, 0.037; S, 0.030; Co, 0.090; Cr, 16.25; Mo, 2.03; Ni, 10.07; Cu, 0.240; N, 0.053; Fe balance. Las muestras fueron rectificadas, lijadas con granulometría creciente hasta 1200 y pulidas con pasta de diamante de 1 μm para lograr un acabado espejo en una cara. Las probetas se separaron en cuatro grupos y fueron llamadas: i) PIII, las nitruradas por implantación en un equipo diseñado y construido en el IOM (Alemania), ii) DC Ind, las nitruradas en el equipo industrial de la empresa IONAR S.A (Argentina), iii) DC Lab, las

nitruradas en el equipo experimental, diseñado y construido en el GIS (UTN – FRCU) y P a las probetas sin tratamiento, como grupo patrón de referencia. Los parámetros de los tratamientos se detallan en la Tabla 1. En el caso de PIII, las muestras se polarizaron a 10 kV, con 15 μs de ancho de pulso y corrientes del orden de 10^{-7} A.

Tabla 1 – Parámetros nitruración

Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Atmósfera N ₂ (%)	Presión (Pa)
PIII	430	1.5		0.8
DC Ind	400	20	20	600
DC Lab	410	6	24	600

2.2. Análisis de las superficies

Al finalizar los tratamientos a todas las probetas se les midió dureza en superficie con un Microdurómetro Shimadzu con punta Vickers, carga de 0.05 kg y tiempo de indentación de 10 segundos. Una probeta de cada grupo fue cortada, incluida en resina fenólica, atacada con el reactivo de Marble (20 ml de HCl, 20 ml de H₂O y 4 g de CuSO₄) para observar al microscopio óptico la estructura y el espesor de la capa nitrurada.

La estructura de las muestras se analizó por difracción de rayos X (DRX) en la configuración de Bragg-Brentano utilizando un equipo PANalytical X'PERT Pro PW3373 (INTEMA, Univ. Nacional de Mar del Plata) con radiación K α de Cu.

2.3. Ensayos de desgaste

La resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción se evaluó mediante el ensayo de pin-on-disk en una máquina diseñada y construida en el GIS con la colaboración de IONAR S. A, según norma ASTM G 99-04. Se usó como contraparte una bolilla de Si₃N₄ de 6.35 mm de diámetro, carga de 4 N y recorrido de 750 m. Las huellas de desgaste se observaron con microscopio óptico y SEM y los perfiles se registraron con perfilómetro mecánico Mitutoyo SJ-210.

2.4. Ensayos de corrosión

Todas las probetas se sometieron a la prueba de hisopado con sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) según sugiere la norma ASTM A967 en la práctica "D" para evaluar la presencia de hierro libre, lo que indicaría, al depositar cobre una falla en la pasividad del material. La deposición de cobre sobre la superficie evidencia una falla en la capa de óxido pasivante [9].

La sensibilidad al ataque intergranular se evaluó con el ensayo de sensibilización con ácido oxálico según la prueba A de la norma ASTM 262-02 [10]. La intensidad del ataque en borde de grano se considera aceptable o no, según los cuadros que presenta dicha norma y que cumple el acero inoxidable austenítico 316L en condiciones de recocido.

La sensibilidad a la corrosión localizada se evaluó con el ensayo de polarización cíclica según la norma ASTM G61-86 R98 [11] utilizando un potencióstato VOLTALAB PGZ 402 perteneciente al INTEMA División Corrosión de la Universidad de Mar del Plata. Algunos de estos resultados fueron presentados en conjunto con otros autores en el año 2013 [12].

3. Resultados y discusión

3.1. Microestructura

La Tabla 2 muestra el tamaño de grano, medido en la superficie, el espesor de la capa de las probetas nitruradas y la dureza en superficie de todas muestras. El valor se obtuvo de un promedio de 10 medidas y se indica el desvío estándar como error absoluto.

Tabla 2 – Dureza superficial y espesor de capa

Probeta	Tamaño de grano (µm)	Dureza superficial (HV _{0,05})	Espesor de capa (µm)
Patrón	50 ± 5	250 ± 10	-
PIII	10 ± 2	850 ± 20	7.5 ± 0,5
DC Ind	50 ± 5	800 ± 10	8.5 ± 0,5
DC Lab	50 ± 5	780 ± 20	8.0 ± 0,5

En las micrografías de la Fig. 1 se observa la capa blanca de las probetas nitruradas DC Lab, en la Fig. 1 (a), DC Ind, en la Fig. 1 (b) y PIII, en la Fig. 1 (c). Esta capa presenta una interfase bien marcada con el material base, característica del acero inoxidable austenítico nitrurado a bajas temperaturas [3-5]. La probeta DC Lab presenta una doble capa, que se sabe tiene diferente contenido de nitrógeno [5], y que puede atribuirse al bombardeo de Ar-H₂ del sputtering previo a la nitruración [13].

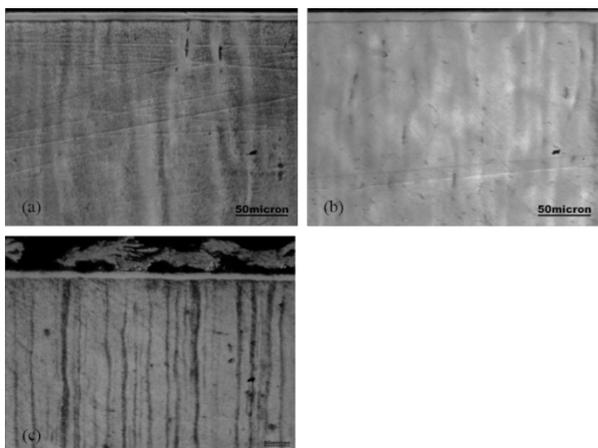


Figura 1 – Capa nitrurada (a) DC Lab; (b) DC Ind (c) PIII, 400x

En los difractogramas de las muestras nitruradas de la Fig. 2 se observa que los picos de la probeta PIII están desplazados a menores ángulos que los de la DC Ind y la DC Lab, lo que indica una mayor expansión de la red, debido a la incorporación de nitrógeno en posiciones intersticiales de la estructura fcc de la austenita [5-8,13-15]. Se distinguen los picos correspondientes a las reflexiones: (111), (200), (311) y (222), siendo muy difícil de identificar los picos de intensidades menores como los de los planos (220).

A fin de visualizar mejor la posición y la forma de los picos correspondientes a las reflexiones (111) y (200), en la Fig. 3 se presentan los difractogramas en 2θ de 35 ° a 48 °. Se observa que la diferencia de posición de los picos (200) no es tan notable como la de los picos (111),

lo que indicaría distintos tipos de deformación y/o defectos según el tratamiento.

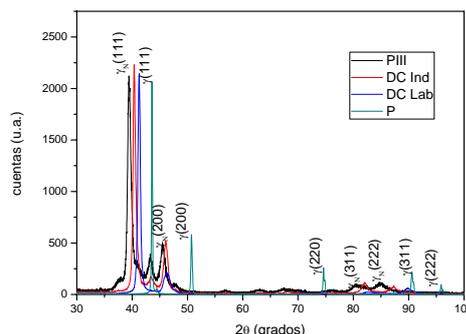


Figura 2 – DRX PIII, DC Ind y DC Lab

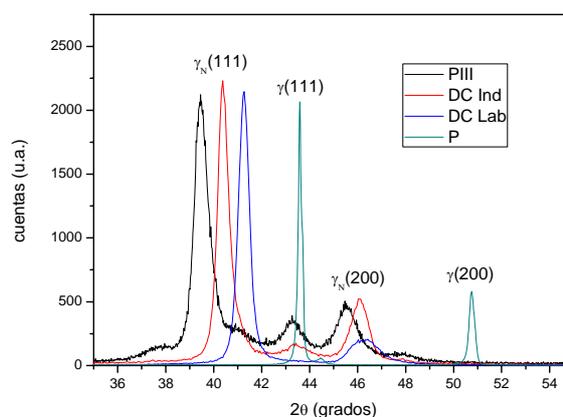


Figura 3 – DRX PIII, DC Ind y DC Lab (35 ° < 2θ < 48 °)

Se calcularon los parámetros de red de las probetas nitruradas y el porcentaje de expansión de la red (γ_N) respecto de la austenita (γ) de la muestra P, Δa/a_γ (%), siendo Δa la diferencia entre los parámetros de red de la austenita expandida y la austenita usando las posiciones de los picos (111) y (200). El contenido de nitrógeno (C_N) en % at de la austenita expandida, fue hallado usando la Ec.1, denominada ecuación de Picard [14, 16], en la que A es la constante de Vegard (0,0078 Å). Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.

$$a_{\gamma_N} = a_{\gamma} - AC_N \tag{1}$$

Se observa que calculando con las reflexiones (200) el parámetro de red es mayor que para las reflexiones (111), hecho ya reportado en otros trabajos [14-16], lo que denota una expansión no isotrópica.

Tabla 3 – Parámetros de red y contenido de nitrógeno

Probeta	a (µm) (111)	Δa/a (%)	C _N (%at) (111)	a (µm) (200)	C _N (%at) (200)
Patrón	3.60	-	-	3.60	-
PIII	3.95	8.86	45	3.98	49
DC Ind	3.86	6.74	34	3.94	43
DC Lab	3.79	5.01	24	3.91	39

3.2. Desgaste

En el gráfico de los perfiles de las huellas de pin-on-disk de la Fig. 4 se observa que la mayor profundidad corresponde a la muestra DC Ind, mientras que las PIII y DC Lab presentan huellas con mínimas diferencias. Los valores del coeficiente de fricción, profundidad y ancho de huella se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4 – Datos cuantitativos del ensayo de desgaste pin on disk

Probeta	Coef. de fricción	Volumen Perdido $10^{-3}mm^3$	Prof. de huella μm
Patrón	0.683	63.0 ± 1.0	5.6 ± 0.8
PIII	0.602	8.1 ± 0.5	1.1 ± 0.1
DC Ind	0.810	23.0 ± 0.5	2.1 ± 0.2
DC Lab	0.589	8.2 ± 0.5	1.2 ± 0.2

Si bien todas las muestras tratadas mejoraron su resistencia al desgaste respecto de la muestra patrón, las muestras PIII y DC Lab presentaron resultados similares con los menores coeficientes de fricción, pérdida de masa y profundidad de huella.

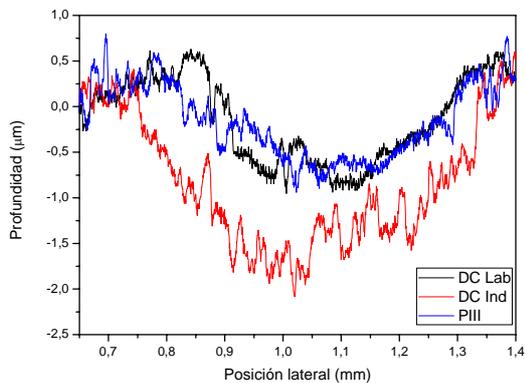


Figura 4 – Perfiles huellas pin-on-disk

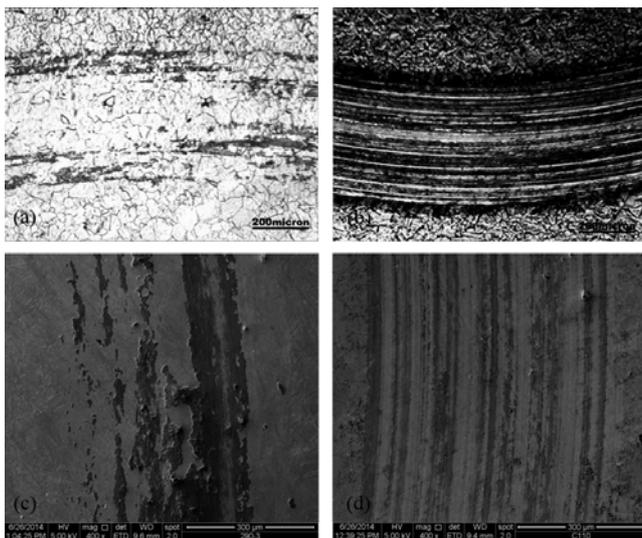


Figura 5 – Imágenes de las huellas de pin-on-disk 400x; a) OM DC Lab; b) OM DC Ind; c) SEM DC Lab; d) SEM DC Ind

En concordancia con los perfiles de la Fig. 4, las imágenes a) y c) de la Fig. 5, que corresponden a las huellas de la probeta DC Lab, muestran leve deformación y muy poco material desprendido, mientras que en las imágenes b) y d) de la probeta DC Ind se observa una huella uniforme, más marcada y con mayor cantidad de material desprendido.

3.3. Corrosión

En la prueba del hisopado con $CuSO_4$, no se observaron depósitos de cobre sobre las superficies de las muestras, siendo éste uno de los requisitos de la Norma. Luego del ensayo de sensibilización en borde de grano con ácido oxálico se tomaron micrografías para comparar con las estructuras que establece la Norma. En la Fig. 6 se observa que las probetas DC Lab y DC Ind presentaron estructura discontinua (step), mientras que la PIII, una estructura dual. Si bien se obtuvieron estructuras de distinta categoría, ambas se corresponden con el criterio de aceptación de la Norma [10]. De todas formas es evidente que el mejor comportamiento lo exhibe la probeta DC Lab.

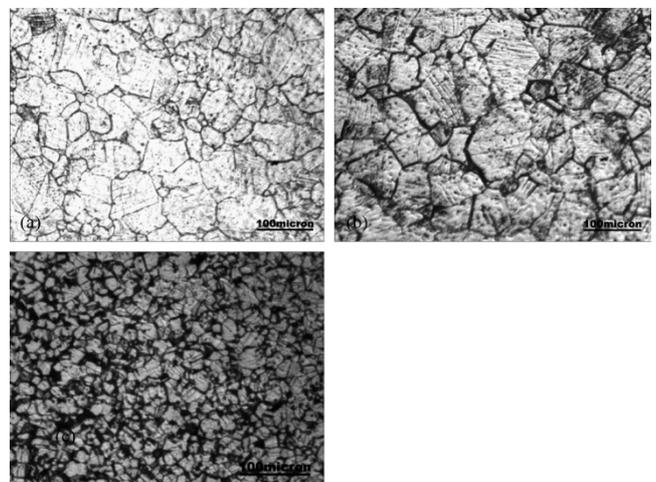


Figura 6 – Superficie expuesta al ácido oxálico observada con magnificación 200x: (a) DC Lab, (b) DC Ind y (c) PIII

En la Fig. 7 se presentan las curvas de polarización cíclica del ensayo potencio dinámico. Los valores de densidad de corriente de pasivación a 100 mV (j_{pas}), de potencial de corrosión (E_{corr}), de breakdown o ruptura (E_{bk}) y diferencia entre los potenciales se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5 – Datos cuantitativos del ensayo de corrosión

Probeta	E_{corr} mV vs SCE	j_{pas} 100mV $\mu A/cm^2$	E_{bk} mV vs SCE	$E_{bk}-E_{corr}$ mV vs SCE
Patrón	-100	3.09	27	127
PIII	-99	1.81	110	209
DC Ind	-80	1.59	64	114
DC Lab	-102	1.25	90	192

La probeta DC Ind presenta buenas propiedades de pasivación debido a que, como se observa en la Fig. 7, el barrido inverso de la curva de histeresis se produce a menores densidades de corriente y el área bajo la curva es significativamente menor que para las demás.

Si bien la muestra PIII mostró el mejor comportamiento, con el mayor E_{bk} , la DC Lab alcanzó un valor muy próximo de E_{bk} y el área bajo la curva no es significativamente mayor.

La densidad de corriente de pasivación (i_{pas}) disminuyó de 3.09 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el acero sin tratar a 1.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la muestra DC Lab.

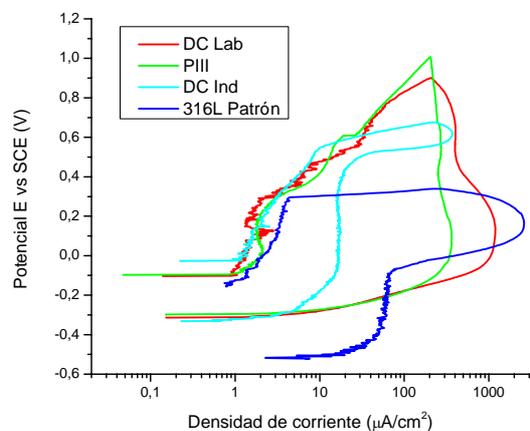


Figura 7 – Curvas de polarización cíclicas de las muestras PIII, DC Lab, DC Ind y patrón

4. Conclusión

Los procesos de PIII y nitruración iónica DC promovieron la formación de una fase metaestable γ_{NO} austenita expandida, que se formó por la incorporación de nitrógeno en posiciones intersticiales en la estructura fcc del acero inoxidable austenítico, que en este estudio resultó cercano al 50 % at. Para el caso de la muestra PIII.

La resistencia a la corrosión del AISI 316L no se vio afectada por los tratamientos de nitruración y, en el caso de la corrosión localizada, resultaron mejores las muestras nitruradas que el material sin tratar.

La mejor resistencia al desgaste se vio favorecida por la incorporación de nitrógeno y la generación de una red tensionada, obteniéndose los mejores resultados para las muestras implantadas por PIII. Sin embargo, las muestras nitruradas en equipo experimental no mostraron mayores diferencias con los obtenidos para PIII y con un costo mucho menor en cuanto a equipamiento.

Agradecimientos

Al auxiliar de investigación del Grupo GIS – UTN Daniel Piloni, por su colaboración en los experimentos de nitruración y pin-on-disk. Al becario de investigación Francisco Delfin, por su colaboración en ensayos de corrosión. Al INTI por el uso del SEM. Al apoyo económico de la UTN-FRCU.

REFERENCIAS

- [1] ASM Handbook Vol. 5. *Surface Engineering*, ASM Int.(1994).
- [2] ASM Handbook Vol.1.*Properties and selection of Iron, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM Int. (1991).
- [3] A.J. Sendriks, *Corrosion of stainless steel* (2nd ed) Wiley & Sons (1996).
- [4] T. Czerwiec, N. Renevier, H. Mitchel, *Surface & Coatings Technology* **131** (2000) 267.
- [5] L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. León, R. Guevara, M.H. Staia, *Surface & Coatings Technology* **202** (2008) 1802.
- [6] G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, *Surface & Coatings Technology* **103/104** (1998) 212.
- [7] D. Manova, J. Lutz, J. W. Gerlach, H. Neumann, S. Mändl, *Surface & Coatings Technology* **205** (2011) S290.
- [8] K.R. MohanRao, S. Mukherjee, S.K. Roy, E. Richter, W. Möller, I. Manna, *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 4919.
- [9] ASTM A967 *Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts*.ASTM International, 2005.
- [10] ASTM A262 *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*, ASTM International, 2002.
- [11] ASTM G61-86 R98 *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*, 1998.
- [12] L. Escalada, S.P. Brühl, S. Suárez, M.A. Guitar, D. Manova, S. Mändl, S. Simison, *Anales de 13th SAM-CONAMET*, 2013.
- [13] T. Czerwiec, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Mitchel, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 5289.
- [14] N. Mingolo, A.P.Tschiptschin, C.E. Pinedo, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 4215.
- [15] E. Menthe, K.-T. Rie, *Surface & Coatings Technology* **119** (1999) 199.
- [16] S. Picard, J.B. Memet, R. Sabot, J.L. Grosseau-Poussard, J.P. Rivière, R. Meilland, *Materials Science & Engineering A* **303** (2001) 163.