



## **COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE UN ACERO ENDURECIBLE POR PRECIPITACIÓN NITRURADO Y RECUBIERTO CON SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>**

**Eugenia L. Dalibon<sup>(1,2)</sup>, Mauro Moscatelli<sup>(1)</sup>, Silvia Simison<sup>(3)</sup>, Lisandro Escalada<sup>(3)</sup>, Amado Cabo<sup>(4)</sup>, Carlos Lasorsa<sup>(5)</sup> y Sonia P. Brühl<sup>(1)</sup>**

<sup>(1)</sup>Grupo de Ingeniería de Superficies. Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional. Ingeniero Pereira 676, Concepción del Uruguay, Argentina

<sup>(2)</sup>Instituto Sabato (UNSAM – CNEA), Av. Gral. Paz 1499, 1650 Buenos Aires, Argentina

<sup>(3)</sup>INTEMA, CONICET- Universidad Nacional de Mar del Plata. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

<sup>(4)</sup>IONAR S.A. Arias 3422, Buenos Aires, Argentina.

<sup>(5)</sup>Laboratorio de Procesamiento por Plasma, Facultad Regional Haedo, Universidad Tecnológica Nacional. París 532, 1706 Haedo, Prov. de Buenos Aires, Argentina.  
Correo Electrónico (autor de contacto): [eugedalibon@yahoo.com.ar](mailto:eugedalibon@yahoo.com.ar)

**Palabras claves:** aceros PH, CVD, corrosión, nitruración asistida por plasma.

### **RESUMEN**

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PH) son utilizados en aplicaciones donde se requiere resistencia al desgaste y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales se pueden combinar tratamientos termoquímicos con la deposición de un recubrimiento duro.

Se presentan los resultados del estudio del comportamiento a la corrosión y a la erosión de un recubrimiento de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositado sobre un acero PH nitrurado (proceso dúplex) comparándolo con el acero sólo nitrurado en dos condiciones diferentes. Se analizó la microestructura, se realizaron ensayos de erosión-corrosión, de corrosión en niebla salina y de polarización cíclica en NaCl.

El recubrimiento fue de 1,4 µm de espesor y dureza de 2300 HV. En los ensayos de erosión y de corrosión, el mejor comportamiento lo tuvo la muestra dúplex (nitrurada y recubierta). Esto podría atribuirse a que la capa nitrurada resulta una buena interfaz que mejora la adhesión y aporta un buen soporte mecánico.

**Keywords:** PH steels, CVD, corrosion, plasma nitriding.

### **ABSTRACT**

Precipitation hardening stainless steels are used in applications where wear and corrosion resistance are required. To improve the surface properties, thermochemical treatments in combination with hard coatings can be used.

In this work, the corrosion behavior of a SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coating deposited on nitrided and non-nitrided Corrax® PH stainless steel were evaluated comparing it with the behavior of samples which were only nitrided, in two different conditions of nitrogen percentage in the working gases.

The microstructure was analyzed. Corrosion behavior was evaluated by the Salt Spray Fog Test and cyclic potentiodynamic polarization in NaCl solution. Erosion-corrosion tests were conducted.

The thickness of the coating was about 1.4 microns and its hardness was 2300 HV. The film had better erosion and corrosion behavior when it was deposited on the nitrided steel. It could be due to the nitrided layer resulted a good interface that improve the adhesion and mechanical support.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación son utilizados en moldes de inyección para plásticos corrosivos, industria médica, alimentaria y en piezas de ingeniería donde se requieren buenas propiedades mecánicas y a la corrosión. Para mejorar las propiedades superficiales se pueden utilizar diferentes tratamientos superficiales. La nitruración iónica es un tratamiento de modificación superficial que permite obtener una zona modificada con alta dureza superficial y resistencia al desgaste pero dependiendo de las condiciones de proceso se puede ver afectada la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de nitruros de cromo [1-3]. A raíz de la necesidad de modificar las condiciones superficiales frente a la corrosión, se puede depositar una película delgada por la técnica de PACVD que permita mejorar la resistencia a la corrosión, aumentar la dureza superficial y la resistencia al desgaste que otorga la nitruración. Los recubrimientos de óxidos, nitruros, oxinitruros y carburos son de alta dureza y presentan alta resistencia mecánica e inercia química [4-5]. Existen antecedentes en la literatura de procesos dúplex de nitruración seguida por la deposición de un recubrimiento duro sobre aceros donde se ha registrado una buena performance tribológica del sistema sustrato-recubrimiento, reducción de tensiones en la interfase y mejoras en la adhesión [6-10]. Con respecto al comportamiento a la corrosión de estos sistemas dúplex, si bien hay registros en la literatura que indican que su comportamiento electroquímico está relacionado no sólo al film sino al sistema entero, debido a que el líquido puede penetrar a través de defectos o poros del recubrimiento y alcanzar las capas inferiores al mismo [11-12], cada sustrato y cada recubrimiento requiere un estudio específico.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio del comportamiento a la corrosión y a la erosión-corrosión del recubrimiento de oxinitruro de Si ( $\text{SiOxNy}$ ) depositado sobre un acero endurecible por precipitación Corrax®, de la firma Uddeholm sólo envejecido y nitrurado. Estos resultados se comparan con el mismo acero sólo nitrurado en dos condiciones diferentes.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material utilizado fue acero inoxidable endurecible por precipitación martensítico, de nombre comercial Corrax® (de la firma Uddeholm) cuya composición química es: 0,03 % C; 0,3 % Si; 0,3 % Mn; 12 % Cr; 9,2 % Ni; 1,4 % Mo; 1,6 % Al y Fe como balance.

Las probetas se maquinaron de una barra en estado recocido y se obtuvieron discos de 24mm de diámetro y 6 mm de alto. Se envejecieron a 530 °C durante 2 horas según recomendación del fabricante para aumentar la dureza. Posteriormente las muestras fueron nitruradas a baja presión durante 10 horas en un equipo industrial con descarga DC pulsada de la firma IONAR S.A, a una temperatura de 390 °C en dos condiciones diferentes en la mezcla gaseosa: 25 %  $\text{N}_2$  y 75%  $\text{H}_2$  (denominada N1), 20 %  $\text{N}_2$  y 80%  $\text{H}_2$  (denominada N2). Posteriormente el grupo N2 fue recubierto con  $\text{SiOxNy}$  por PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilizando como gases precursores hexametildisilazano y nitrógeno, a 800 V y 700 °C (denominado D2). Otro grupo de muestras fue recubierto sin nitrurar (R) y se utilizó al material con tratamiento térmico pero sin ningún proceso superficial como patrón (P).

Se midió dureza superficial con un indentador Berkovich y carga de 10 mN en los recubrimientos, y con indentador Vickers y carga de 50 g en las muestras nitruradas. Se observó la microestructura de la zona tratada y del recubrimiento con el microscopio óptico, con microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 y FIB-SEM Dual Beam, modelo Helios Nanolab 600, de la Universidad del Saarland, Alemania. Se analizaron las capas nitruradas por difracción de rayos X.

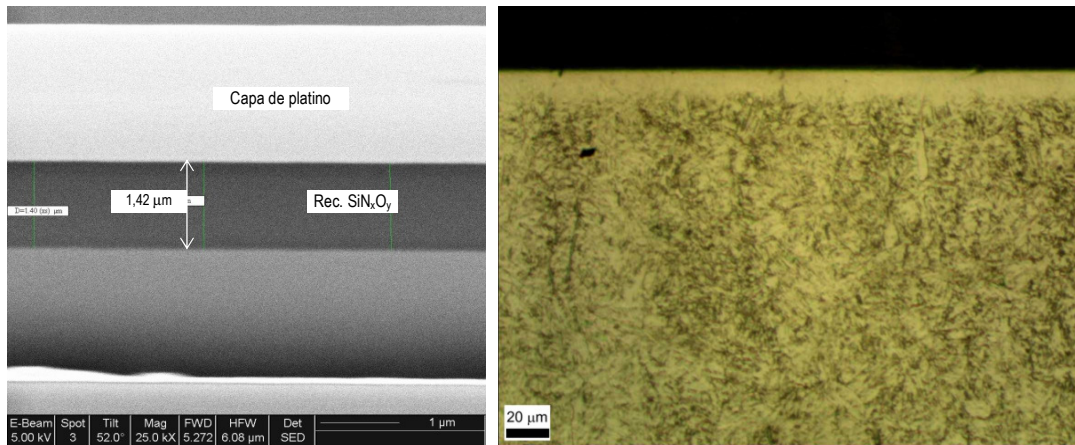
Las probetas se sometieron a un ensayo de niebla salina de 100 horas en un equipo diseñado y construido en la UTN-FRCU según la norma ASTM B117. Como resultado se presentan las fotos de las superficies expuestas, que revelan la presencia o no de corrosión generalizada, así como la generación de pits. Se estudiaron marcas y pits al microscopio y sólo se reportaron los de área mayor a  $0,01 \text{ mm}^2$ . Para estudiar el comportamiento a la corrosión localizada se realizaron curvas anódicas potenciodinámicas cíclicas en una solución de NaCl 0,6 utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El sentido de barrido de potencial, se invirtió para una densidad de corriente de  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Luego del ensayo las superficies de las muestras fueron observadas mediante un microscopio óptico y SEM. Se realizaron ensayos de erosión-corrosión en una máquina construida en el GIS (UTN-FRCU), que enfrenta a las probetas a un flujo de agua y arena AFS 50 en suspensión, durante 20 horas y a 60 °C. Se evaluó la pérdida de masa con pesadas antes y después del ensayo con una precisión de 0,1 mg. La superficie erosionada se examinó mediante microscopía óptica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Dureza y microestructura

El recubrimiento de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositado por la técnica CVD sobre acero sólo envejecido (R) y acero previamente nitrurado (D2) fue de 1,4-1,5μm de espesor en ambos casos (Figura 1a). Este film es un oxinitruro de silicio amorfo y no estequiométrico como se confirmó por FTIR, DRX y EDS en trabajos publicados anteriormente por algunos de los autores [13].

El espesor de la capa nitrurada (Figura 1b) fue diferente para las dos condiciones de nitruración, resultó de mayor espesor cuando el proceso se realizó con mayor porcentaje de nitrógeno (tabla 1).



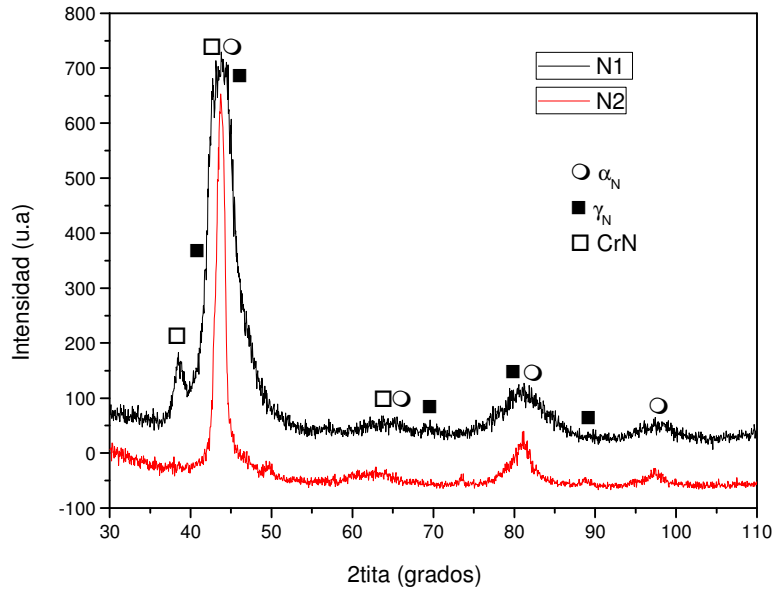
**Figura 1.** a) Imagen SEM-FIB del recubrimiento, b) Micrografía óptica 400x de la capa nitrurada

La zona nitrurada está formada por una capa blanca con una interfase poco definida con el material base, de estructura martensítica.

**Tabla 1.** Datos de dureza y espesor del recubrimiento o capa

Muestras	Dureza (HV)	Espesor de capa/recubrimiento (μm)
N1	1420 ± 30	18
N2	1240 ± 60	14
D2	2300 ± 300	1,4-1,5
R	2300± 300	1,4-1,5
P	580 ± 50	-

Por DRX con incidencia normal y usando radiación de Cu (Figura 2), en ambas muestras nitruradas se detectaron los picos  $\alpha'_N$  que corresponden a la solución sólida supersaturada de nitrógeno de la martensita llamada martensita expandida y picos de  $\gamma_N$  de la austenita retenida que se convirtió en austenita expandida después de la nitruración. En la muestra N1, nitrurada con mayor porcentaje de nitrógeno, se detectaron picos correspondientes a compuestos de nitruro de cromo (CrN) [2,14].

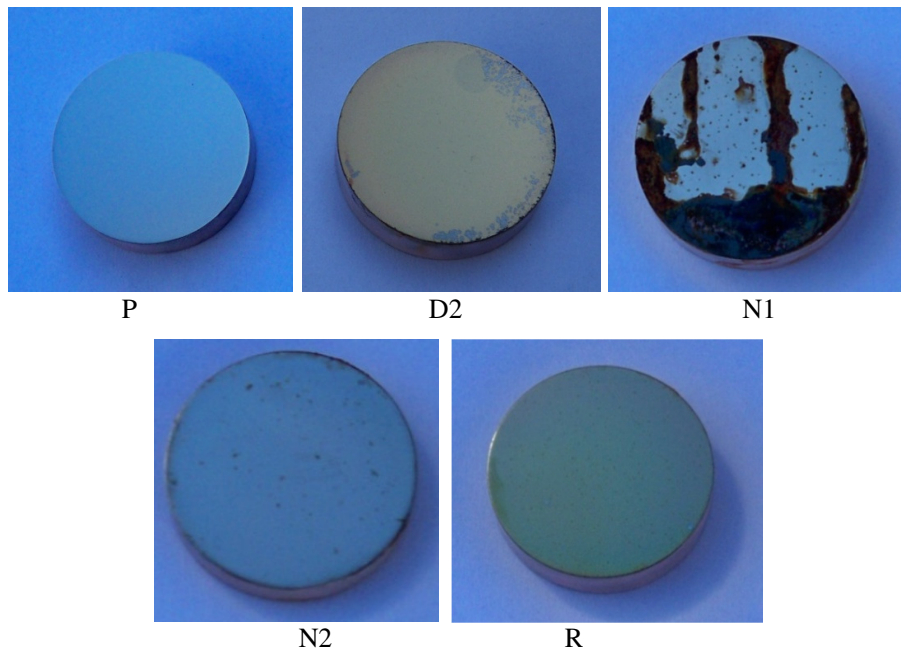


**Figura 2.** Difractogramas de las muestras nitruradas.

Con respecto a la dureza del recubrimiento en la probeta sólo recubierta y en el dúplex fue similar y resultó (después de la conversión a Vickers)  $2300 \pm 300$  HV. La dureza de la capa nitrurada medida con indentador Vickers fue mayor en la muestra N1, nitrurada con mayor porcentaje de nitrógeno (Tabla 1).

### 3.2 Comportamiento a la corrosión

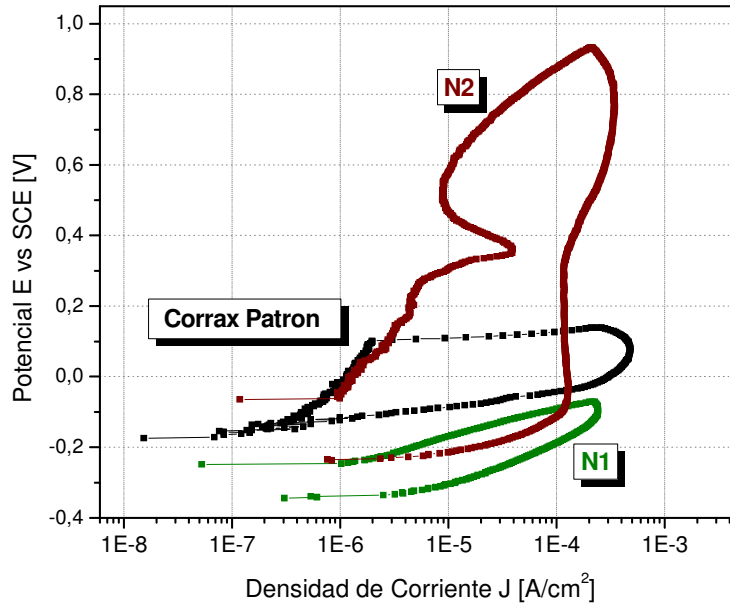
En el ensayo de niebla salina según la norma ASTM B117, se observó en la muestra N1 una región de corrosión general de aproximadamente el 47% del área expuesta y un gran número de pits, pero sólo tres de ellos con un área mayor a  $0,01 \text{ mm}^2$ . En el caso de las demás muestras, presentaron un comportamiento a la corrosión aceptable como puede verse en la Figura 3.



**Figura 3.** Fotos de la superficie de las diferentes muestras después del ensayo de niebla salina.

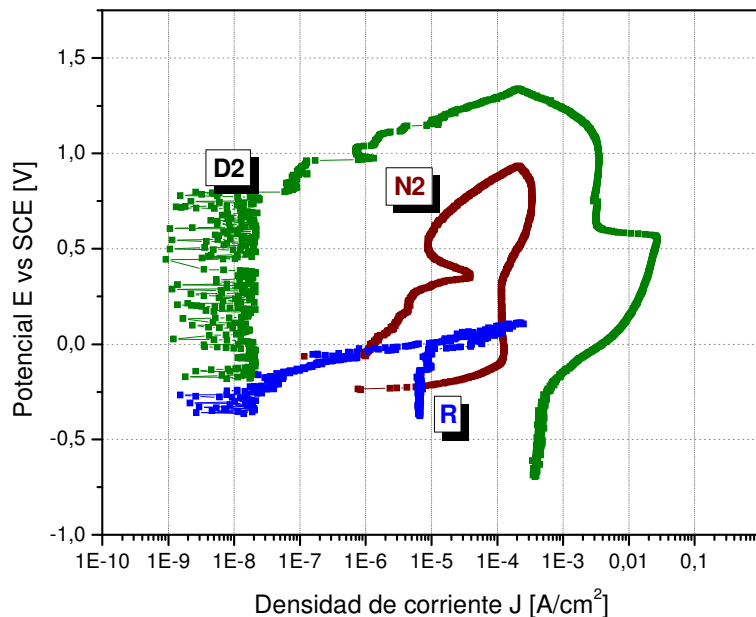
En los ensayos potenciodinámicos, comparando las curvas de polarización cíclica de las muestras nitruradas y del material sin tratar, pudo observarse que la capa nitrurada (N2) con el 20 % de  $\text{N}_2$  tuvo un

potencial de ruptura más positivo con respecto a las demás muestras (Figura 4). Este comportamiento indica el efecto beneficioso del nitrógeno en la austenita y la martensita expandida y corrobora la ausencia de CrN dado que la precipitación de estos nitruros reduce el cromo libre y altera el comportamiento a la corrosión [1,14], como puede verse en el caso de la muestra N1, cuya curva no presenta pasividad sino prácticamente disolución activa.



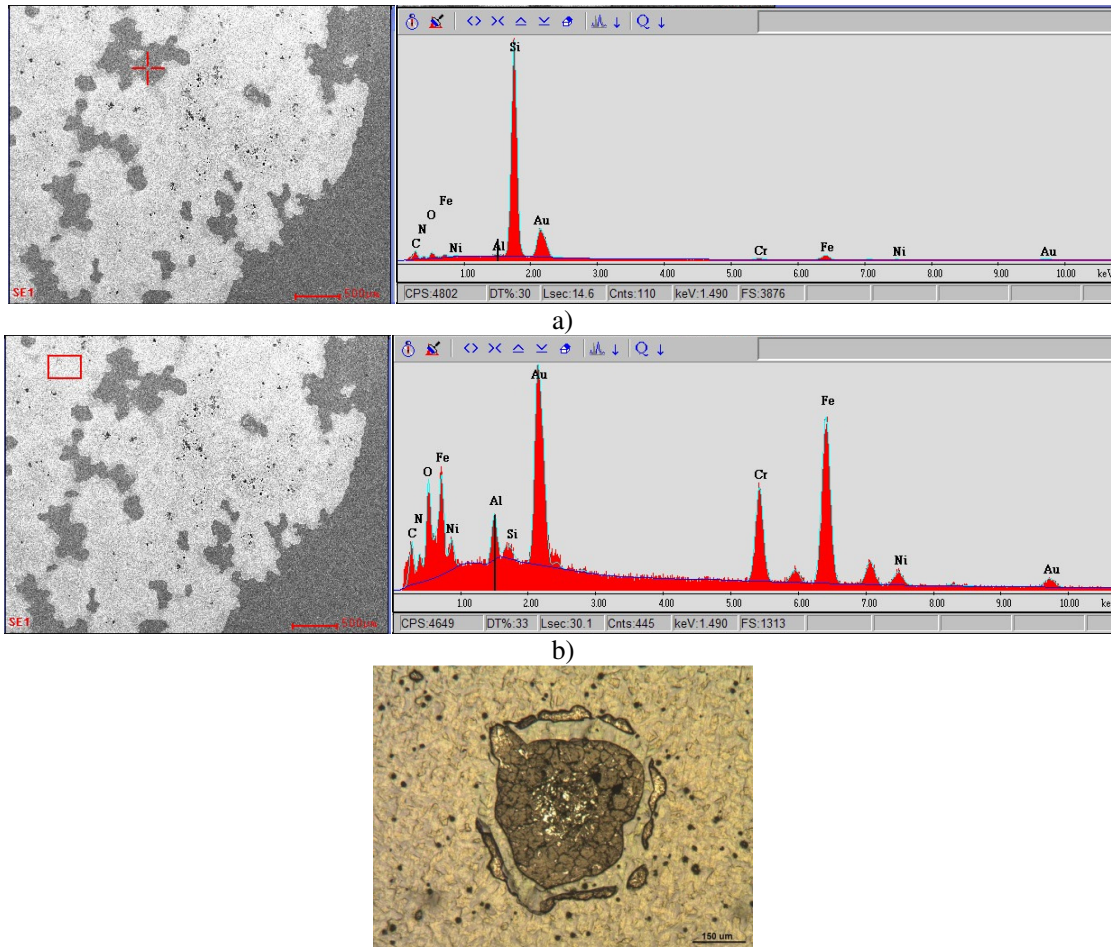
**Figura 4.**Curvas de polarización cíclica de las muestras nitruradas y la patrón.

Con respecto al comportamiento a la corrosión de muestras recubiertas, en la Figura 5 puede observarse que la muestra R presentó una zona pasiva pequeña y el film sólo aumentó levemente el potencial de ruptura respecto a la muestra patrón. Este comportamiento podría estar vinculado con defectos en la adhesión que presenta el film cuando se deposita sobre el acero sólo envejecido [13] dando lugar al fenómeno de corrosión en rendijas.



**Figura 5.**Curvas de polarización cíclica de las muestras D2, N2, R.

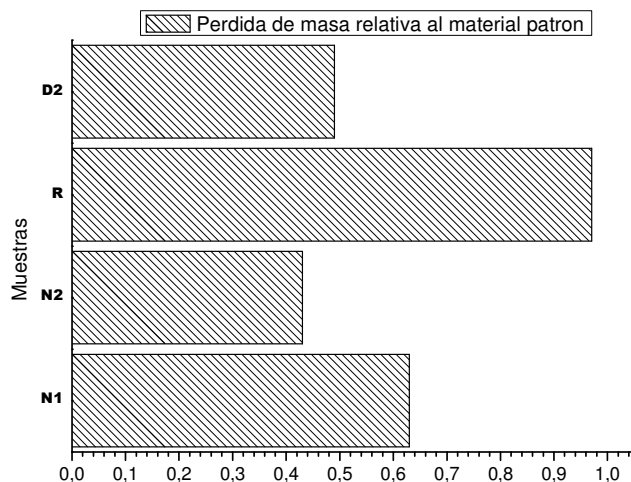
En la Figura 5 también se observa que la muestra dúplex D2 presentó el mejor comportamiento entre todas las muestras ensayadas, dado que el potencial de ruptura fue de 1 V por encima del potencial de corrosión. En el análisis microscópico de los pits de corrosión se observaron regiones donde el recubrimiento se había desprendido. En las figuras 6 a) y b) se muestran los espectros EDS de dos zonas del film, la zona oscura es el recubrimiento porque aparece la señal de Si y la zona clara revela el acero. En la figura 6c se muestra un pit y a su alrededor se observa que está por quebrarse la película y desprenderse. Es posible que la corrosión comience en un defecto muy pequeño, se forme un pit y debido a la acumulación de productos de corrosión en los pits o debajo del film, la corriente esté controlada por transferencia de masa. Con el avance de la corrosión del acero debajo del film, éste se fractura y finalmente el soporte mecánico del recubrimiento colapsa dejando un área mayor de la superficie del acero expuesta, lo que produce un aumento significativo de la densidad de corriente.



**Figura 6.**a) EDS de una región del pit de corrosión, b) EDS de otra región del pit de corrosión, c) Pit de corrosión y zona de fractura a su alrededor.

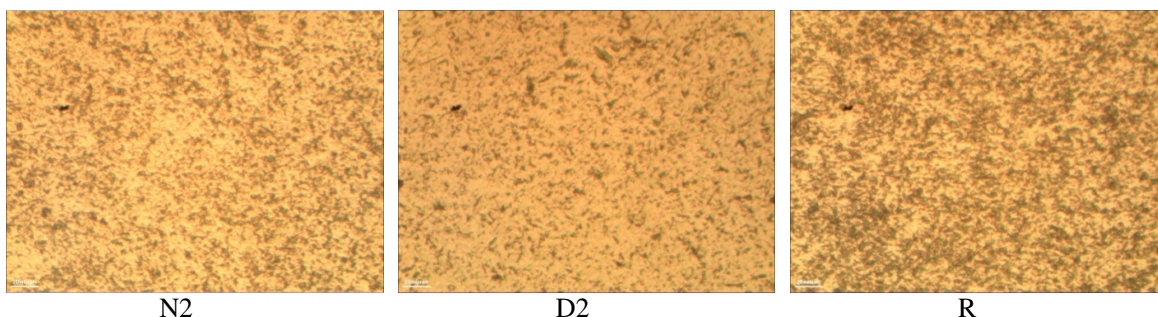
### 3.3 Comportamiento a la erosión corrosión

En el ensayo de erosión corrosión, las muestras N2 y D2 tuvieron un comportamiento similar, una pérdida de masa de aproximadamente el 50% de la obtenida en la muestra patrón (Figura 7). Se demostró que la capa nitrurada y el recubrimiento duro (D2) resultó una buena combinación para soportar el ensayo. Es posible que este comportamiento esté vinculado no sólo a la dureza sino a la tenacidad a la fractura y la resistencia a la deformación plástica que presenta tanto la capa nitrurada como el recubrimiento [6,15]. En cambio, la muestra recubierta tuvo un comportamiento similar a la patrón, la pérdida de masa fue sólo 3 % menor, lo que indicaría que el recubrimiento se desprendió pocos minutos después del comienzo del ensayo y el impacto de partículas abrasivas se produjo sobre el acero del material base.



**Figura 7.** Pérdida de masa relativa al material patrón de las diferentes muestras.

En cuanto a la superficie erosionada, no se observaron diferencias notables entre las muestras N2 y D2, sólo en la muestra R se observó un daño mayor, como se observa en la Figura 8.



**Figura 8.** Micrografías ópticas 400x.

#### 4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos finos y amorfos de SiOxNy sobre aceros inoxidables PH son resistentes a la erosión sólo si se depositan sobre una capa nitrurada, debido a que la dureza del sustrato mejora la resistencia a la deformación plástica y al impacto de las partículas abrasivas. Por otra parte, tanto los ensayos de erosión como los de corrosión mostraron que el film depositado sobre la capa nitrurada con 20% de nitrógeno pareció formar una buena interfase y tuvo una mejor adhesión que sobre el acero PH sin nitrurado previo. Sin embargo, es necesario estudiar más el mecanismo de ruptura del film para determinar si el aumento en la corriente de corrosión es debido a defectos preexistentes o a una rupturadieléctrica. El trabajo futuro estará dirigido a caracterizar la resistencia a la corrosión del recubrimiento en función del sustrato y de la interfase.

#### REFERENCIAS

1. M. Estafandiari and H. Dong, "The corrosion and corrosion-wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202 (2007), p. 466–478.
2. H. Dong, M. Esfandiari and X. Y. Li, "On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202 (2008), p. 2969–2975.
3. G-j. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, B.-l. Shen, "Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Vol. 266 (2008), p. 964–1970.

4. N. I. Fainer, Yu.M. Romyantsev, M. L. Kosinova, G. S. Yurjev, E. A. Maximovskii, F. A. Kuznetsov, "The investigation of properties of silicon nitride films obtained by PECVD from hexamethyldisilazane"; *Applied Surface Science*, Vol. 113-114 (1997), p. 614-617.
5. F. Zhoua, B. Yuea, X. Wanga, X. Wub, L. Zhuge, "Surface roughness, mechanical properties and bonding structure of silicone carbon nitride films grown by dual ion beam sputtering"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 492 (2010), p. 269-276.
6. I. Zukerman, A. Raveh, Y. Landau, R. Weiss, R. Shneck, Y. Shneor, H. Kalman, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201 (2007), p. 6171-6175.
7. F. Qi, Y.X. Leng, N. Huang, B. Bai, P.Ch. Zhang, "Surface modification of 17-4PH stainless steel by DC plasma nitriding and titanium nitride film duplex treatment"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 257 (2007), p. 416-419.
8. B. Podgornik, J. Vižintin, "Tribology of thin films and their use in the field of machine elements"; *Vacuum*, Vol. 68 (2003), p.39-47.
9. S. Guruvenket, D. Li, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, J. Szpunar, "Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiNx and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel", *Surface and Coatings Technology* Vol. 203 (2009), p. 2905-2911.
10. M. Benkahoul, P. Robin, L. Martin, J. E. Klemberg-Sapieha, "Tribological properties of duplex Cr Si-N coatings on SS410 steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 (2009), p. 934-940.
11. M. Azzi, M. Benkahoul, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "Corrosion and mechanical properties of duplex-treated 301stainless steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, p. 1557-1563.
12. O. Durst, J. Ellermeier, C. Berger, "Influence of plasma nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD)"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 (2008), p. 848-854.
13. E. L. Dalibon, C. Lasorsa, A. Cabo, J. Cimetta, N. García, S. P. Brühl, "Tribological properties of SiNx films on PH stainless steel with and without nitriding as a pre-treatment"; *Procedia Materials Science*, Vol. 1 (2012), p. 313-320
14. S. P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. G. Lamas, A. Cabo, "Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204 (2010), p. 3280-3286.
15. E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, "Effect microstructure on erosion resistance of Cr-Si-N coatings"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 (2008), p. 776-780.