

COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L NITRURADO Y RECUBIERTO POR PLASMA

L. S. Vaca⁽¹⁾, S. Salvarezza⁽¹⁾, M. Moscatelli⁽¹⁾, A. Márquez⁽²⁾, M. Fazio⁽²⁾, J. Lutz⁽³⁾
L. Escalada⁽⁴⁾ y S. P. Brühl⁽¹⁾

- (1) Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, ARGENTINA.
(2) Instituto de Física del Plasma (CONICET), Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, ARGENTINA
(3) Leibniz Institut für Oberflächenmodifizierung, Leipzig, Alemania
(4) INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata, ARGENTINA

E-mail: sonia@frcu.utn.edu.ar / sbruhl@gmail.com

RESUMEN

El acero inoxidable austenítico AISI316L es un acero requerido en la industria alimenticia, química, médica, papelería, entre otras, por su excelente resistencia a la corrosión pero su baja dureza y resistencia al desgaste limita sus aplicaciones. Por ello es necesario encontrar un tratamiento de endurecimiento que sea una solución de compromiso entre propiedades mecánicas, tribológicas y resistencia a la corrosión, para aumentar la vida útil de las componentes y mejorar el rango de aplicación industrial de este material.

En este trabajo se estudió una combinación entre el endurecimiento por nitruración iónica y la deposición de nitruro de titanio por un arco de plasma. Se midió el espesor de capa nitrurada y el recubrimiento con microscopía óptica y electrónica, y se analizó la estructura con difracción de RX. Se analizó la conservación de la pasivación por hisopado con solución de sulfato de cobre, la resistencia a la corrosión por picado en cámara de niebla salina así como la sensibilidad a la corrosión en bordes de grano por ataque con ácido oxálico, comparando la muestra duplex, es decir nitrurada y recubierta, con una muestra sólo nitrurada y con una sin nitrurar pero recubierta.

La nitruración iónica se desarrolló a baja temperatura, 400 °C, y permitió obtener una capa nitrurada de dureza 690 HV 0,05 que se mostró pasiva al ataque con solución de sulfato de cobre y que en la micrografía reveló tener 6 micrones de espesor. El recubrimiento de TiN se obtuvo mediante un arco de 130 A sobre un blanco de titanio y en atmósfera de nitrógeno, resultando en una película de espesor alrededor de medio micrón.

Las probetas recubiertas, tanto duplex como sólo recubiertas no mostraron deposición de cobre en la prueba de sulfato y en el ensayo de sensibilización por ácido oxálico, no se detectaron signos de corrosión en bordes de grano. Sin embargo sufrieron algún grado de corrosión el ensayo de niebla salina, que podría atribuirse a la no uniformidad del espesor de la película.

Por el contrario, el acero nitrurado mostró algunos signos de sensibilización en bordes de grano, que denota una disminución de cromo en esos sitios, y algunos signos de corrosión general en el ensayo de niebla salina.

Tópico 2: Materiales Mecánicos

Palabras clave: corrosión, recubrimiento, nitruración.

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable austenítico AISI316L presenta una muy buena resistencia a la corrosión por cloruros, y resulta un material muy atractivo para la fabricación de productos alimentarios y farmacéuticos, en plantas para el tratamiento de aguas potables y residuales, plantas químicas y petroquímicas y también para la industria médica, como material de implantes o en placas de fijación temporarias. Este acero tiene sin embargo otras propiedades superficiales que limitan su aplicación, como lo son su baja resistencia al desgaste y un coeficiente de fricción elevado.

La nitruración iónica es un tratamiento de endurecimiento de difusión termoquímica asistido por plasma que puede operar a temperaturas menores que su equivalente gaseoso y permite un control más fino de los parámetros de nitruración, lo que favorece el diseño de la estructura y composición de la superficie hasta un rango de algunas decenas de micrones [1-4]. La pieza a tratar actúa como el cátodo de una descarga eléctrica DC o DC pulsada unipolar de tensiones entre 400 y 1000 V que genera y sostiene el plasma. Después de un proceso de nitruración que puede durar entre 8 y 20 horas se logra una capa con un espesor entre 5 y 15 micrones, de alta dureza y buena resistencia al desgaste denominada fase "S" o austenita expandida, que es nitrógeno en solución sin precipitación de nitruros, para preservar la resistencia a la corrosión. Esta fase, que tiene estructura cristalográfica similar a la austenita pero con un parámetro de red mayor, se denomina γ_N y se obtiene con una ventana muy angosta de parámetros de proceso, que implican un control fino de la temperatura, de las presiones parciales de nitrógeno e hidrógeno y de la densidad de corriente [5-7].

Si se desea mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste adhesivo o bajar el coeficiente de fricción de un acero, se debe proceder a depositar alguna película cerámica, como nitruro de titanio. Una manera de depositar nitruro de titanio es a través de un arco de plasma. En particular, los recubrimientos PVD de nitruro de titanio, generados a partir de un arco catódico son ampliamente utilizados para herramientas de corte. La aplicación de estos arcos para el tratamiento de superficies ha resultado muy atractiva por las propiedades del plasma generado en la descarga, cuyas características distintivas son su alto grado de ionización y su alta densidad iónica. En estos equipos se produce una descarga eléctrica de alta corriente (~100 A) y baja tensión (~20 V), pulsada o continua, entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío [8]. Desde la superficie del cátodo metálico es eyectado un haz de iones metálicos con energías entre 20 – 100 eV, que constituyen alrededor de un 10% de la corriente total. Cuando se expone una muestra al plasma, las especies de relativamente baja energía se adhieren a la superficie, dando lugar a la formación de un film metálico, pero si en la cámara se dispone un gas reactivo como nitrógeno se logra recubrir el sustrato con nitruros del material del cátodo. Si al sustrato se le aplica una polarización altamente negativa respecto del potencial de plasma (de 1 a 100 kV), los electrones son fuertemente repelidos mientras que los iones son acelerados hacia la superficie formando una lámina de plasma alrededor de la pieza, proceso conocido como Plasma Immersion Ion Implantation o PI3 [9-10]. La combinación de estos dos últimos procesos de deposición e implantación se denomina PBII&D, Plasma Based Ion Implantation and Deposition [11].

Finalmente, un tratamiento duplex, es decir la aplicación secuencial de dos tratamientos como nitruración y recubrimientos, puede combinar las características favorables de las dos capas, como resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, y obtener mejores resultados que utilizando un proceso individual. En este trabajo se presentan los resultados de ensayos de caracterización y de corrosión de probetas con tratamiento duplex de nitruración más recubrimiento de TiN, comparándolas con probetas sólo nitrurada y sólo recubiertas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material y tratamientos

Las probetas de AISI 316L fueron cortadas de una barra certificada, cuya composición química, según el fabricante, se muestra en la Tabla 1. Las muestras fueron rectificadas, lijadas con lijas de

granulometría decreciente y luego pulidas con pasta de diamante hasta quedar a espejo. Se separaron las probetas en cuatro grupos: N para nitrurar, I&D para deposición de TiN, N+D para tratamiento duplex, y P sin ningún tratamiento, como grupo patrón de referencia.

Tabla 1. Composición química del acero AISI 316L (% en peso)

C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni	Cu	N
0,017	0,33	1,44	0,037	0,030	0,09	16,25	2,03	10,07	0,24	0,053

Las probetas del Grupo N fueron nitruradas en un plasma DC pulsado generado en un equipo diseñado y construido por el GIS de la UTN FRCU. La descarga eléctrica se inicia y se sostiene en una mezcla de H₂ y N₂ a baja presión con una tensión entre el electrodo central negativo, donde se colocan las piezas a tratar y un electrodo externo que es un cilindro de acero inoxidable que rodea al cátodo. En la Tabla 2 se detallan los parámetros de nitruración.

Tabla 2. Parámetros de nitruración.

N ₂ %	frec(Hz)	t act(%)	J(mA.cm ⁻²)	T (°C)	t (h)
22	500	50	0,16	400	10

Las probetas I&D fueron tratadas en un equipo diseñado y construido en el INFIP (UBA-CONICET) y el nitruro de titanio se depositó a través de un arco en vacío generado sobre un cátodo de titanio con 130 A de corriente. El sustrato fue ubicado a 20 cm del cátodo e inmerso en una atmósfera de nitrógeno, el tiempo de proceso fue de cuatro minutos. Durante la deposición se polarizó el sustrato con una tensión negativa pulsada de 8 kV, con una frecuencia de 200 Hz y ancho de pulso de 70 μs.

Las probetas duplex se nitruraron primero en la misma condición que el Grupo N, y luego se les hizo el proceso de deposición e implantación (I&D) descrito en el párrafo anterior.

2.2 Análisis de las superficies

Al finalizar el ensayo de nitruración las probetas fueron levemente pulidas a fin de eliminar restos de óxidos debido al enfriamiento y se les midió dureza en superficie con un Microdurómetro Shimadzu con punta Vickers, carga de 0,05 kg y tiempo de indentación de 10 seg.

Las probetas recubiertas se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se realizó un espectro de EDS en la superficie. Una de las probetas fue cortada, incluida en resina fenólica y atacada con el reactivo Marble (20 ml HCl, 20 ml H₂O y 4 g de CuSO₄) para observar al microscopio óptico la estructura y el espesor de la capa nitrurada, el espesor del recubrimiento de TiN fue determinado con el SEM. La dureza se evaluó con nanoindentación, punta Berkovich, carga de 5 mN, y luego se convirtió a valores de dureza Vickers según la relación citada en la norma ISO 14577.

La estructura del recubrimiento se analizó con difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 2 grados, utilizando un equipo PANAnalytical X'PERT Pro PW3373 (INTEMA, Univ. Nacional de Mar del Plata) con radiación K α de Cu.

2.3 Ensayos de Corrosión

Todas las probetas fueron sometidas al ensayo del hisopado con una solución de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O), según indica la norma ASTM A967, práctica "D", para evaluar la pasividad del material. La deposición de cobre sobre la superficie indica la existencia de hierro libre, evidenciando una falla en la capa de óxido pasivante [12].

El ensayo de corrosión en niebla salina se realizó en una cámara diseñada y construida en el GIS de la UTN – FRCU, según norma ASTM B117 [13]. Se utilizó una solución de NaCl al 5% y con ph 6,8, que se atomizó sobre las muestras durante 100 horas a una temperatura de 32°C en la zona de probetas. Se expuso sólo una cara de las muestras y las restantes se enmascararon con esmalte. Se utilizó un método diseñado a partir de metodologías de análisis descritas en otras normas como ASTM G46, D610 y G33 para medir la corrosión semi-cuantitativamente, indicando el grado de afectación de la corrosión generalizada y la presencia o no de picaduras, contando aquellas con áreas mayores a 0.1 mm².

Para evaluar la sensibilidad al ataque intergranular se practicó el ensayo de sensitización con ácido oxálico según la prueba A de la norma ASTM 262-02 [14] a todas las probetas. 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.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3:1 Microestructura y Dureza

La Tabla 1 muestra la dureza en superficie de todas las probetas, y se indica la técnica utilizada. El valor se obtuvo de un promedio de 10 medidas y se indica el desvío standard como error absoluto.

Tabla 3. Dureza previa y posterior.

Probeta	Dureza Vickers HV	Técnica
P	230 ± 10	HV 50 g
N	590 ± 20	HV 50 g
I&D	1160 ± 90	Nanoind. 2 mN
N+D	1080 ± 80	Nanoind. 2 mN

El espectro de EDS mostrado en la Figura 1, fue tomado en la superficie recubrimiento y muestra la presencia de titanio y nitrógeno, aunque se ve también la señal de hierro, indicando que el recubrimiento tiene un espesor menor que medio micrón (considerando el volumen de interacción de los electrones del SEM).

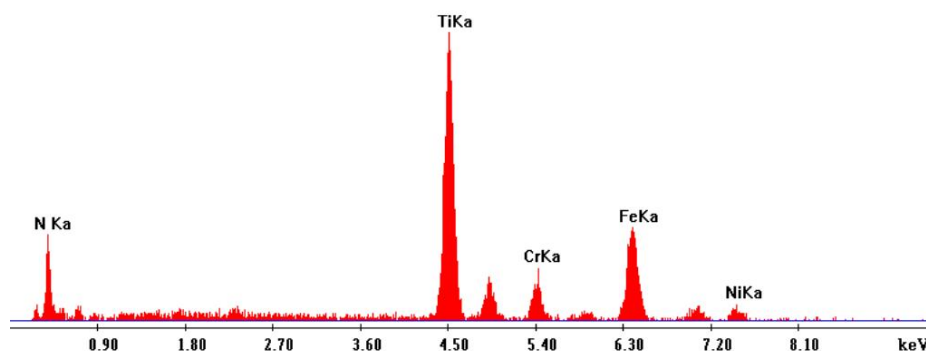


Figura 1. Espectro de EDS de la superficie del recubrimiento de TiN.

En la micrografía óptica de la Figura 2 a) se observa una capa nitrurada de 6 micrones de espesor, con una interfase marcada con el material base, típico de la nitruración iónica de los aceros

austeníticos [2,3]. En la imagen tomada con el microscopio electrónico (Figura 2 b)) se pudo medir un recubrimiento de alrededor de 460 nm.

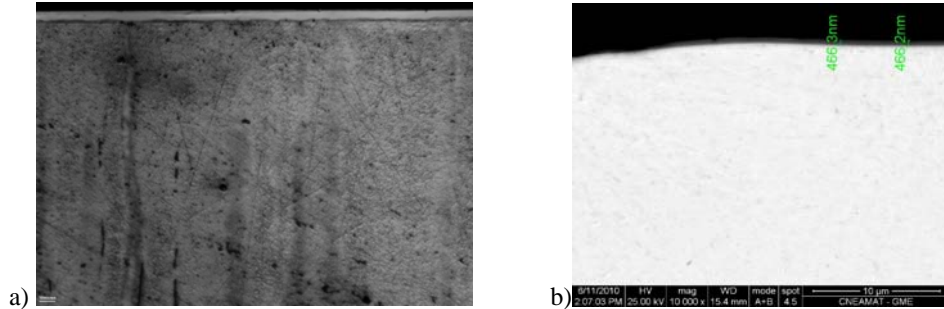


Figura 2. a) Micrografía óptica 400x de la probeta nitrurada, b) Micrografía SEM 4000x de la probeta recubierta con TiN

El espectro de DRX rasante que se presenta en la Figura 3 muestra un fondo producido por fluorescencia en los bajos ángulos pero se distinguen además de los picos de austenita, tres picos en $2\theta = 37^\circ$, 43° y 62° que se atribuyen al nitruro de titanio. También se observa el pico de ferrita en $2\theta = 44,6^\circ$ que se debe a una fase martensítica generada por deformación [16] que estaba en el material previamente al proceso de I&D.

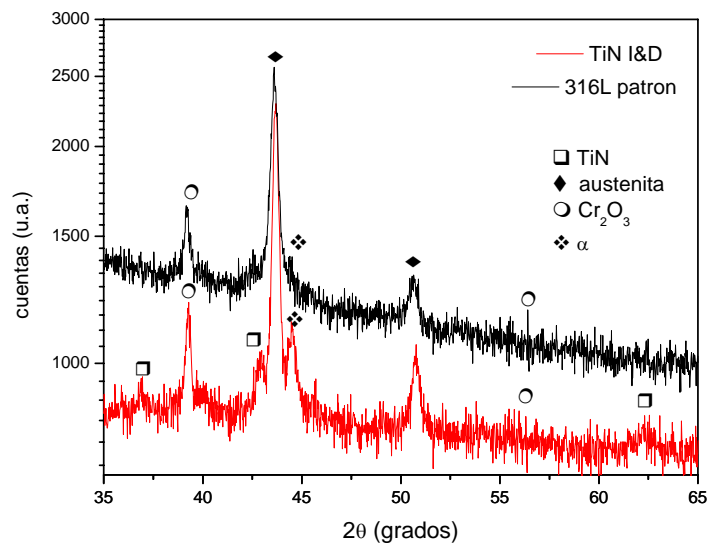


Figura 3. a) Espectro de RX de las probetas patrón y recubierta con incidencia rasante

3.2 Corrosión

La primera evaluación que se realizó luego del recubrimiento y del tratamiento de nitruración iónica fue la de conservación de la pasividad, a través del ensayo de la gota de sulfato de cobre pentahidratado, según sugiere la norma ASTM A967, en la práctica "D". Los resultados de las probetas recubiertas, nitruradas y patrón fueron todos negativos, es decir no se depositó cobre en seis minutos de contacto con la solución.

Las probetas nitruradas, recubiertas y patrones se sometieron también al ensayo de corrosión en cámara de niebla salina por 100 horas. Al finalizar el ensayo y luego de una leve limpieza con agua se fotografió la superficie y se procesó digitalmente la foto para obtener el porcentaje de corrosión general. Las fotos se muestran en la Figura 4 y los porcentajes en la Tabla 4, donde se observan que fueron muy pequeños y vale aclarar que estaban localizados en los bordes.

La medialuna de color más claro que muestra la probeta I&D, es una parte sin film, que corresponde a una regio que estaba cubierta por el portaprobetas del equipo de arco de plasma.

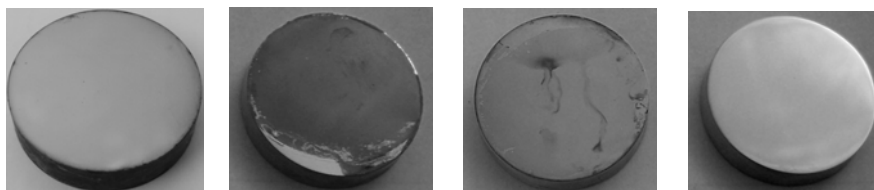


Figura 4. Probetas nitrurada, recubierta (I&D), dúplex (N+D) y patrón luego de la cámara de niebla

Posteriormente se pulieron las probetas para eliminar los productos de corrosión y con la ayuda de la lupa, el microscopio y el software de procesamiento de imágenes Scion Image®, se obtuvieron micrografías, y se analizaron para detectar los pits entre 0,1 y 0,2 mm² de área, que es el tamaño mínimo según la norma ASTM G46. No se detectaron en ninguno de los casos pits con áreas mayores a 0,1 mm², sólo algunos pequeños que se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis cuantitativo del ensayo de niebla salina.

Probeta	Porcentaje de corrosión general	Nro de Pits y área
P	-	-
N	3%	-
I&D	4%	1 < 0,01 mm ²
N+D	5%	2 de ~ 0,01 mm ²

Se realizó el ensayo con ácido oxálico, según indica la norma ASTM A262, para detectar la sensibilidad al ataque intergranular y dio negativo en las probetas patrón, recubiertas y dúplex, sólo se observó corrosión en bordes de grano en la probeta nitrurada, tal como se muestra en la Figura 5.

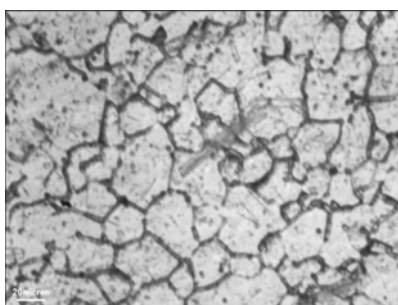


Figura 5. Probeta nitrurada (N) luego del ensayo con ácido oxálico. Microscopía con 400 aumentos

La nitruración iónica dio un resultado aceptable a la corrosión, aunque la sensibilización en bordes de grano es un efecto indeseado que limita sus aplicaciones en ciertos ambientes agresivos. La deposición de una película delgada de TiN no sólo agrega dureza a la nitruración sino que la sella

en cierta forma aumentando su resistencia a la corrosión, dado que la película no fue afectada por los reactivos utilizados. Sin embargo, los resultados de la cámara de niebla mostraron que la película tiene irregularidades de espesor o defectos que dieron origen a sitios de corrosión por picado.

4. CONCLUSIONES

La película de nitruro de titanio obtenida por la técnica de implantación combinada con deposición por arco de plasma resultó de 460-470 nm de espesor pero con una clara estructura cristalina cúbica fcc y a partir sólo de 4 minutos de tratamiento en total. La película es de alta dureza y tiene una buena resistencia a la corrosión general, indicada por el ensayo de niebla salina de 100 horas. También se reveló uniforme e inerte químicamente dado que no reaccionó a los ataques con sulfato cúprico o ácido oxálico. Sin embargo algunas irregularidades de espesor o defectos permitieron la formación de algunos pits. Esto podría solucionarse con un tratamiento de mayor duración que incremente el espesor de la película, hasta un micrón por ejemplo. Los resultados indican que los tratamientos dúplex muestran una interesante potencialidad para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión simultáneamente en aceros inoxidable austeníticos.

REFERENCIAS

1. T. Czerwicz, N. Renevier y H. Michel: Low temperature plasma assisted nitriding; *Surface & Coatings Technology*, 2000, Vol. 131, pp. 267-277.
2. E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.-T Rie: Improvement of mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding; *Surf. Coat. Technol.*, 2000, Vol. 133-134, pp. 259-263.
3. S. P. Brühl, R. Charadia y N. Mingolo: Caracterización por difracción de rayos X de un acero inoxidable AISI 304 nitrurado por plasma; *Anales Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003*, Bariloche, Argentina, ISBN 987-20975-0-X, pp.699-702.
4. T. Bell and C. X. Li, "Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding and Carburizing"; *Advanced Materials & Processes*, Vol. 160 (2002), p. 49-51.
5. L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. Leon, R. Guevara, M. H. Staia, "Corrosion performance of the plasma nitrated 316L stainless steel", *Surface and Coatings Technology* Vol. 202 (2008), p. 1802-1815.
6. A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrated AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl Solutions, *Corrosion Science* 48 (2006) p. 1513-1527.
7. C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of active screen plasma nitrated 316 austenitic stainless steel"; *Corrosion Science*, Vol. 46 (2008), p. 1527-1547.
8. R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders (Eds), *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, New Jersey: Noyes Publications, 1995.
9. A. Matthews, A. Leyland, A. Wilson, "Plasma immersion ion implantation as a technique in duplex and hybrid processing", *Vacuum* 68 (2002), p. 57-64.
10. D. Manova, G. Thorwarth, S. Mändl, H. Neumann, B. Stritzker, B. Rauschenbach, "Variable Lattice Expansion in Martensitic Stainless Steel after Nitrogen Ion Implantation", *Nucl. Instrum. Meth. B* 242 (2006), p.285-288
11. S. Mändl, J.W. Gerlach, D. Manova, B. Rauschenbach, W. Assmann, M. Schubert, "ZrN and TiN formed by Plasma Based Ion Implantation and Deposition", in *Annual Report Accelerator Laboratory Garching*, 2007, p. 69.
12. ASTM A967 "Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts" ASTM International, 2005.

13. ASTM B117 “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”, ASTM International, 2007.
14. ASTM A262 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, ASTM International, 2002.
15. Z. Yu, X. Xu, L. Wang, J. Qiang, Z. Hei, “Structural characteristics of low-temperature plasma-nitrided layers on AISI 304 stainless steel with an α' -martensite layer”, Surface and Coatings Technology 153 (2002) p. 125–130.

AGRADECIMIENTOS

Al Auxiliar de investigación del Grupo GIS (UTN) Sebastián Peralta, por su colaboración en los experimentos de nitruración y corrosión. A la CNEA, Centro Atómico Constituyentes, por el uso del microscopio SEM.