

MICROESTRUCTURA DE CAPAS MODIFICADAS EN ACERO AUSTENÍTICO AISI 316L TRATADO POR NITRURACIÓN IÓNICA A BAJA TEMPERATURA

E. L. Dalibon^{a,b}, P. B. Bozzano^{b,c}, S. P. Brühl^{a*}

^aGrupo en Ingeniería de Superficies – GIS, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereira 676, (E3264BTD), C. del Uruguay, Argentina.

^bInstituto Sabato (UNSAM – CNEA), Buenos Aires, Argentina.

^cGerencia Materiales - Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, (1650) Buenos Aires, Argentina

*Autor de Correspondencia: sbruhl@gmail.com, tel-fax: +543442425541

Recibido: Abril 2012. Aprobado: Diciembre 2012.

Publicado: Enero 2013.

RESUMEN

Los aceros inoxidable austeníticos son ampliamente usados en la industria principalmente debido a su buena resistencia a la corrosión, sin embargo, su baja dureza y pobre resistencia al desgaste limitan sus aplicaciones. Entre los métodos de endurecimiento superficial, la nitruración asistida por plasma ha sido probada con éxito porque preserva su resistencia a la corrosión. Cuando los aceros inoxidable austeníticos como AISI 316L son nitrurados a baja temperatura, inferior a 420 °C, se forma una fase austenita expandida denominada fase S, sin precipitación de nitruros. Esta fase es una zona de difusión, dura y resistente a la corrosión pero existe aún una gran discusión acerca de su naturaleza. En este trabajo, la estructura de las capas modificadas en un acero AISI 316 L nitrurado fueron caracterizadas por SEM, SIMS, DRX utilizando la fuente de luz sincrotrón y TEM donde la muestra fue preparada con FIB.

La capa de austenita expandida por nitrógeno fue de 4,5 µm de espesor con un contenido de nitrógeno del 27% at y una expansión de la red del 6,5 %. Una segunda capa de austenita expandida por carbono pudo ser observada debajo de la primera. Con DRX rasante, no se detectaron nitruros de cromo o hierro, sólo la fase S con picos más anchos que los de la austenita del material base y corridos hacia ángulos más bajos, mostrando no sólo una expansión de la red sino una capa tensionada con defectos. La capa presentó una gran deformación plástica. Utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión (campo oscuro) se observaron maclas y reflexiones correspondientes a la estructura del nitruro de cromo.

Palabras claves: acero inoxidable austenítico, nitruración iónica, austenita expandida, SEM-FIB, TEM.

MICROSTRUCTURE OF NITRIDED LAYERS IN AISI 316L STAINLESS STEEL AFTER LOW TEMPERATURE ION NITRIDING

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are widely used in many industrial fields, mainly due to their good corrosion resistance; however, their low hardness and poor wear resistance limit their applications. Among different methods of surface hardening, the plasma or ion nitriding technique has also proven to be effective in preserving their corrosion resistance. When austenitic stainless steels such as AISI 316L are nitrided at low temperature, i.e. below 420 °C, an expanded austenite phase free of nitrides is formed, called “S” phase. This phase is a diffusion layer, it is wear and corrosion resistant but there is still a great discussion about its nature. In this work, the structure of the modified layers in AISI 316L nitrided in a pulsed DC discharge were characterized by SEM, SIMS, normal incidence and grazing angle XRD with a Synchrotron source and TEM, for which the sample was prepared with FIB.

The nitrogen expanded austenite layer was 4,5 µm thick with a nitrogen content of 27 at% and the calculated expansion of the lattice was about 6,5 %. A second carbon expanded austenite layer, could be observed below the nitrogen expanded phase. With GI XRD, no Cr or Fe nitrides were detected, only the S-phase with broader peaks than the original of the base material and shifted to lower angles, showing not only a lattice expansion but also a stressed layer with defects. In fact, the layer presented a large plastic deformation, since twins were observed in the dark field of the TEM image. Chromium nitrides reflections were also detected.

Keywords: austenitic stainless steel, ion nitriding, expanded austenite phase, SEM-FIB, TEM.

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable austeníticos son ampliamente usados en la industria alimenticia, aeroespacial, ingeniería química y biomateriales debido a su excelente resistencia a la corrosión, sin embargo, su baja dureza y sus pobres propiedades tribológicas limitan sus aplicaciones [1,2].

Diferentes métodos han sido probados para modificar la superficie y mejorar sus propiedades tribológicas, entre ellos los procesos de difusión como la nitruración asistida por plasma. Se han realizado numerosos estudios sobre la nitruración de aceros inoxidable austeníticos como 316L que han determinado que la temperatura es un factor crítico del proceso para evitar la precipitación de nitruros de cromo y de este modo preservar la resistencia a la corrosión. Cuando estos aceros son nitrurados a bajas temperaturas, 400 - 420 °C o inferior, se forma una fase austenita expandida denominada fase S, libre de nitruros [3,4]. Esta fase es una solución sólida supersaturada de nitrógeno con una alta concentración de nitrógeno en la superficie [5].

Esta capa presenta buen comportamiento mecánico, es resistente al desgaste y a la corrosión, pero existen discrepancias con respecto a su estructura y a algunas características observadas por difracción de rayos X.

Se han propuesto diferentes redes cristalinas además de la cúbica, tetragonal, monoclinica y triclinica pero ninguna logró describir completamente las características de esta fase. Se han realizado amplios estudios de caracterización de la misma con radiación sincrotrón, se han probado las diferentes estructuras cristalográficas, concluyendo que una red cúbica de caras centradas (fcc) con fallas y defectos es la que mejor se ajusta a la descripción de la fase [2,6,7]. En los análisis por difracción de rayos X se han detectado cambios anómalos en las posiciones de los picos de la austenita expandida respecto de la austenita del sustrato [8-10].

Con el fin de contribuir al estudio de la fase S en este trabajo se presenta un estudio de la microestructura de la

zona modificada que se forma en un acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado a baja temperatura.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras fueron discos de 6 mm de alto cortadas de una barra de 24 mm de diámetro de acero inoxidable austenítico 316L, cuya composición química es: 0,017% C; 0,33% Si; 1,44% Mn; 0,037% P; 0,030% S; 0,09% Co; 16,25% Cr; 2,03% Mo; 10,07% Ni; 0,24% Cu; 0,053% N. Las probetas fueron lijadas y pulidas a espejo, posteriormente fueron nitruradas por plasma en una descarga DC pulsada en las condiciones que se presentan a continuación.

Tabla 1. Datos experimentales del proceso

	Sputtering	Nitruración
Gases y proporción	Ar-H ₂ 60% - 40%	N ₂ - H ₂ 23% - 77%
Tiempo de proceso	2 horas	10 horas
Tensión-Valor medio	500 V	500 V
Frecuencia DC pulsada	500 Hz, 50% on	500 Hz, 50% on
Densidad de corriente	0,1 mA/cm ²	0,18 mA/cm ²
Temperatura	100- 200°C	400 °C

Se midió dureza superficial con un microdurómetro Vickers, carga 25 g. La capa nitrurada fue caracterizada por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de masa por iones secundarios (SIMS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la muestra preparada en un SEM equipado con enfoque del haz de iones (FIB), difracción de rayos X con incidencia normal y rasante utilizando la fuente de luz Sincrotrón, con una energía de 10 keV. Se utilizaron ángulos de 4 grados y 8 grados para tener dos profundidades diferentes de las de incidencia normal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La dureza superficial del acero inoxidable austenítico sin nitrurar fue de 250 HV_{0,05} posteriormente a la nitruración, ésta aumentó a (660 ± 10) HV_{0,025}.

Como resultado de la nitruración se obtuvo una capa modificada de aproximadamente 6 µm que presenta color blanco al atacarla con el reactivo de Marble (Fig. 1) lo cual indica una buena resistencia al ataque corrosivo con ácido clorhídrico.



Fig. 1. Micrografía óptica 400x.

La imagen del SEM con haz de iones, luego del corte y pulido con FIB, muestra que en la capa se pueden distinguir dos regiones, una capa hasta los 4,5 µm y otra zona modificada debajo, que se extiende hasta los 6,5 µm (Fig. 2), esta última sin una interfase bien definida con el sustrato.

La diferencia de contrastes, sugiere que entre ambas regiones existe una zona de interdifusión que se puede distinguir también en la imagen de campo claro (TEM) de la Fig. 3. La misma observación puede hacerse entre la segunda capa y el sustrato.

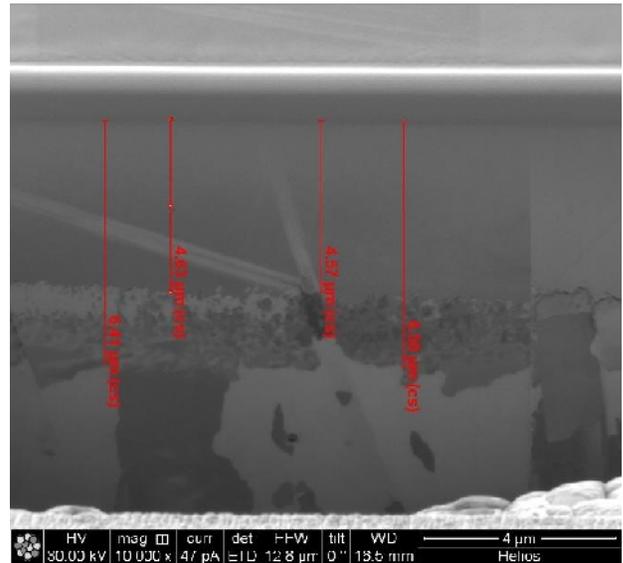


Fig. 2. Imagen de iones de la zona nitrurada luego del corte con FIB.



Fig. 3. Imagen TEM de la zona nitrurada a 4,7 micrones de la superficie

La primera de las regiones anteriormente mencionadas corresponde a una fase de austenita expandida por nitrógeno y la segunda, a austenita expandida por carbono, como lo muestra el análisis de SIMS (Fig. 4). Se detectó una alta concentración de nitrógeno en la zona próxima a superficie, que a los 4 µm disminuye. A esa profundidad, la concentración de carbono aumenta.

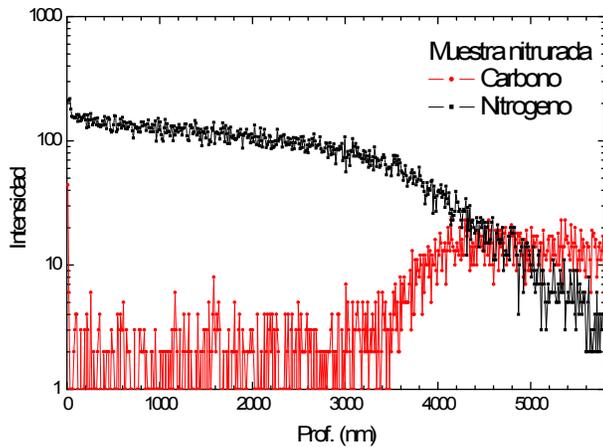


Fig. 4. SIMS de la muestra nitrurada

Esta estructura de doble capa y los perfiles de concentración de nitrógeno y carbono son característicos de los tratamientos de nitrocarburo donde el carbono está presente en la mezcla gaseosa del proceso [11,12], aunque en este caso el carbono fue un contaminante en la cámara de trabajo, similar a lo que ocurre cuando se utiliza la misma cámara para nitruración y para realizar recubrimientos de tipo DLC [13].

Por XPD (difracción de polvos en geometría Bragg Brentano) se detectaron los picos de la austenita expandida γ_N y los picos γ correspondientes al material base. Con incidencia rasante, no se detectaron picos de nitruros de Cr o Fe, sólo la fase S denominada γ_N (Fig. 5). La penetración calculada para los rayos de X de 10 keV con incidencia de 4 grados y con incidencia de 8 grados fue de 0,6 μm y 1,1 μm respectivamente según un software de cálculo del Lawrence Berkeley National Laboratory [14]. En ambos casos, los picos γ_N son más anchos y están corridos hacia ángulos más bajos que los del material sin nitrurar, esto podría indicar que la red no sólo está expandida sino también tensionada [8-10]. Por otro lado, los corrimientos de los distintos picos son diferentes y cambian con la profundidad.

La relación de intensidades entre los picos (111) y (200) cambia para los distintos ángulos de incidencia, es decir

para distintas profundidades. Esto podría indicar la presencia de texturas o de cambios en las orientaciones de granos durante la nitruración [5,15].

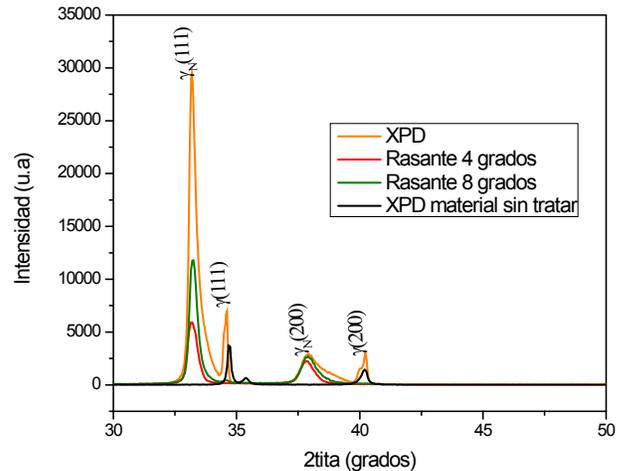


Fig. 5. Difractogramas de la muestra nitrurada y del material sin tratamiento

En la figura 6 se presenta un gráfico del parámetro de red calculado a partir de los datos de XPD versus $\cot\theta\cos\theta$ que es la función de extrapolación de Nelson Riley. Para el material sin tratamiento los puntos quedan alineados y de acuerdo a la relación $a = a_0 + k a_0 \cot\theta \cos\theta$ para $\theta=90^\circ$ puede obtenerse el parámetro de red que resultó de 3,59855 Å, tal como lo han calculado otros autores [9,11].

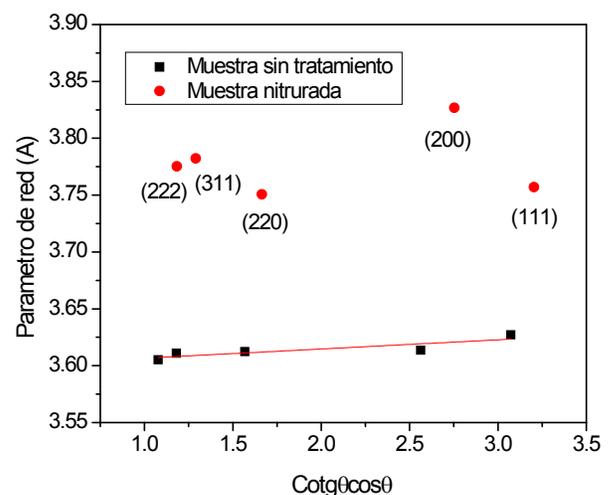


Fig. 6. Parámetro de red versus la función de extrapolación de Nelson Riley.

Para la austenita expandida, se utilizaron los datos de XPD pero el parámetro de red fue diferente según el pico de difracción utilizado para su cálculo. La expansión de la red no resultó isotrópica, alcanzó el mayor valor cuando se calculó a partir del pico (200) que fue del 6,34% con un parámetro de red de 3,82678 Å. Esto podría deberse no sólo a la supersaturación de nitrógeno en la red y a las tensiones residuales que produce la expansión de la misma sino también a la presencia de defectos como maclas, fallas de apilamiento y dislocaciones presentes en la capa modificada [8,9].

En la figura 7 se muestra el parámetro de red calculado a partir de los picos (200) y (111) para los distintos ángulos de incidencia. Se observa que el parámetro de red cambia con la profundidad y aumenta para zonas más cercanas a la superficie, dado que el análisis de RX con menor ángulo de incidencia analiza señales provenientes de zonas a menor profundidad.

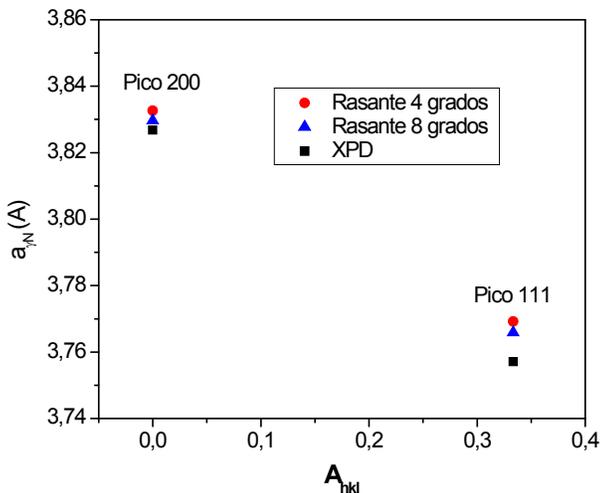


Fig. 7. Parámetro de red de la austenita expandida en función del factor de orientación.

El parámetro de red alcanza un valor máximo de 3,83262 Å cuando se calcula para el pico (200) bajo incidencia rasante de 4 grados. Esto representa una

expansión de red del 6,5% y que correspondería a una concentración de nitrógeno de aproximadamente 27% at.

Más aún, en el perfil de SIMS ampliado para bajas profundidades que se presenta en la figura 8, donde se marcaron las zonas de penetración de los RX de donde se integran las señales graficadas en la Fig. 5, se observa claramente que la zona de penetración de los RX de 4 grados comprende mayores concentraciones promedio que las de 8 grados, y la de incidencia normal.

En la Figura 7 también puede observarse que el parámetro de red cambia no sólo con la profundidad sino también para las distintas familias de planos. La diferencia entre el parámetro de red calculado para 4 grados rasante y para XPD fue mayor para la familia de planos (111) que para (200). Esto indica una mayor distorsión de la red en la familia de planos (111) la cual también podría estar relacionada a la presencia de defectos en la red.

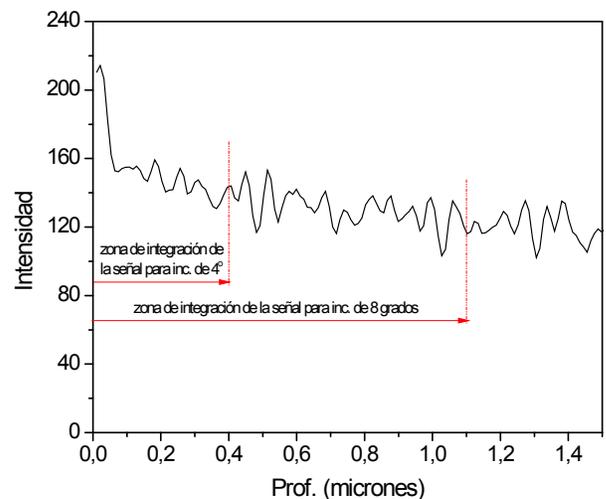


Fig. 8. SIMS de la región de la capa nitrurada más cercana a la superficie (señal procesada para disminuir ruido).

En la micrografía de la Fig. 9, se pueden observar maclas en la capa modificada que pudieron haberse originado durante la nitruración, debido a la deformación plástica y las grandes tensiones involucradas durante la formación de la fase de austenita expandida [8,9].



Fig. 9. Micrografía obtenida por TEM. El círculo blanco indica la zona donde fuera obtenido al SAD de la Fig. 10.

La Figura 10 muestra el diagrama de difracción de electrones obtenido de la zona que se delimita con un círculo blanco en la micrografía de la Figura 9. En él se superponen las reflexiones provenientes de dos estructuras diferentes: el correspondiente a la austenita (de estructura fcc), levemente distorsionada debido a la presencia de la solución sólida supersaturada de nitrógeno que retuvo la estructura cúbica [16] y reflexiones que podrían corresponder a nitruros de Cr. Posiblemente los nitruros de Cr no fueron detectados por el análisis DRX con incidencia rasante, por hallarse en cantidades (fracción en volumen) menores al límite inferior de detección de la técnica.

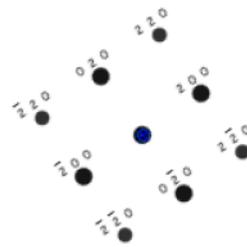
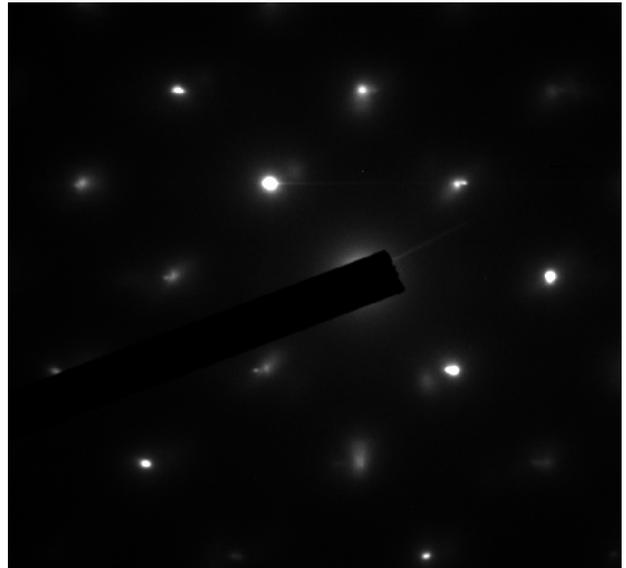


Fig. 10. Diagrama de difracción de electrones y abajo el diagrama aclaratorio correspondiente a la Fase "S", fcc con eje de zona [001]. Las reflexiones débiles podrían corresponder a nitruros de Cr.

CONCLUSIONES

Como resultado de la nitruración se obtuvo una zona modificada, dura y resistente a la corrosión debido al color blanco que presenta al atacarla con el reactivo de Marble, pero con una gran deformación plástica, que se revela con la presencia de maclas.

El proceso de nitruración fue llevado a cabo a baja temperatura, sin embargo el diagrama de difracción de electrones obtenido en el TEM, evidencia la presencia de una segunda fase que podría tratarse de nitruro de Cr (CrN), que no fue detectado por DRX. No se observó una transformación a una fase más estable CrN/Fe α como ocurre cuando la temperatura superficial supera los 420°C.

La austenita expandida puede ser caracterizada como una fcc expandida pero no isotrópicamente y distorsionada de manera diferente a distintas profundidades (es decir a distintas concentraciones de N) y en una dirección preferencial.

AGRADECIMIENTOS

A la colaboración de la Ing. M. Agustina Guitar en el uso del SEM-FIB en el Instituto de Materiales Funcionales de la Universidad del Saarland, Saarbrücken, Alemania y a Peter Leibenguth por la realización de las imágenes TEM en la misma Universidad.

Al Dr. Stephan Mändl por la realización de los análisis SIMS en el Instituto Leibniz de Modificación de Superficies (IOM), Leipzig, Alemania.

A la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica y a la Universidad Tecnológica Nacional por la beca doctoral de la Lic. Eugenia Dalibon.

REFERENCIAS

- [1] Mitchell D.R.G., Attard D. J., Collins G. A., Short K. T. (2003) "Characterisation of PI^3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques" *Surface and Coating Technology* 165: 107-118.
- [2] Asgari M., Barnoush A., Johnsen R., Hoel R. (2011) "Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel" *Materials Science and Engineering A* 529: 425-434.
- [3] Li C.X., Bell T. (2004) "Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless Steel" *Corrosion Science* 46: 1527-1547.
- [4] Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T. (2005) "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature" *Surface & Coatings Technology* 200: 2474-2480.
- [5] Stinville J.C., Villechaise P., Templier C., Riviere J.P., Drouet M. (2010) "Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue

life and surface evolution" *Surface & Coatings Technology* 204: 1947-1951.

- [6] Gontijo L.C., Machado R., Miola E.J., Casteletti, L.C. Alcântara N.G., Nascente P.A.P. (2006) "Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel" *Materials Science and Engineering A* 431:315-321.
- [7] Fewell M.P., Priest J.M. (2008) "High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation" *Surface & Coatings Technology* 202: 1802-1815.
- [8] Xiaolei X., Liang W., Zhiwei Y., Zukun H. (2005) "A comparative study on microstructure of plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe" *Surface and Coating Technology* 192: 220-224.
- [9] Dong H. (2010) "S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys" *International Materials Reviews* 55 (2): 65-98.
- [10] Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D. (2012) "Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential" *Surface & Coatings Technology* 206: 2430-2437.
- [11] Czerwicz T., He H., Marcos G., Thiriet T. (2009) "Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys" *Plasma Processes and Polymers* 6: 401-409.
- [12] Tsujikawa M., Yamauchi N., Ueda N., Sone T., Hirose Y. (2005) "Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel" *Surface & Coatings Technology* 193: 309-313.
- [13] Czerwicz T., He H., Weber S., Dong C., Michel H. (2006) "On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel" *Surface & Coatings Technology* 200: 5289-5295.
- [14] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

- [15] Templier C., Stinville J.C., Villechaise P., Renault P.O., Abrasonis G., Rivière J.P., Martinavičius A, Drouet M. (2010) “On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel” *Surface & Coatings Technology* 204: 2551–2558.
- [16] Xu, L.X., Wang, L., Yu, Z.W., Hei, Z. K. (2000) “Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel” *Surface & Coatings Technology* 132: 270–274.