

# NITRURACIÓN IÓNICA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316L: INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN LAS PROPIEDADES DE LAS CAPAS NITRURADAS

Francisco A. Delfín<sup>1</sup>

Tutor: Sonia P. Brühl<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ingeniería de Superficies  
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay  
Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Entre Ríos.

## Resumen

El acero Inoxidable AISI 316L de grado quirúrgico es un acero del tipo austenítico, que posee cromo, níquel y molibdeno, además de bajo contenido de carbono en su composición elemental. En particular el grado quirúrgico posee una conformación más cuidada en cuanto a impurezas. Dado la relativamente baja dureza de este tipo de acero (medida promedio aproximada 220 HV), se busca mejorar sus propiedades tribológicas mediante tratamientos térmicos que no afecten su cualidad inoxidable. Esto se ha logrado utilizando técnicas asistidas por plasma, como la nitruración iónica, que consigue aumentar considerablemente la dureza superficial por medio de la difusión de nitrógeno desde un plasma. Con los parámetros adecuados, esta técnica ha resultado muy efectiva.

En el presente trabajo se comparan dos aceros fabricados bajo las mismas normas pero de diferente procedencia, hecho que se verifica en la diferencia de tamaño de grano entre uno y otro y que motiva un análisis detallado de la influencia de esta característica en el comportamiento del acero una vez endurecido, como la dureza final obtenida, la penetración de la capa nitrurada y su comportamiento a la corrosión. Como resultado se observó que el material que tenía mayor tamaño de grano requirió una penetración mayor de capa nitrurada para alcanzar una dureza similar a la que tenía el material con menor tamaño de grano.

## 1. Introducción

El acero inoxidable austenítico es una aleación de hierro al carbono con cromo y níquel que resulta esencialmente no magnético en condición de recocido y que no endurece por tratamiento térmico. Se pueden trabajar en frío y en caliente sin dificultad, resisten a altas temperaturas y suelen tener mejor resistencia a la corrosión que los aceros inoxidables martensíticos y ferríticos.

En el presente estudio, se trata con la aleación AISI 316L de grado quirúrgico que posee bajo contenido de carbono, del orden del 0.03%, cromo entre un 16 a 18%, de níquel entre un 10 a 14% y un máximo de molibdeno de 2 a 3%. La clasificación de grado quirúrgico, se refiere a un orden más cuidado de las impurezas presentes en el acero [1].

Debido a que no es posible endurecer estos aceros por medio de un tratamiento térmico por su bajo contenido de carbono, se ha intentado buscar la forma de mejorar su dureza superficial por medio de otros tipos de tratamiento, entre ellos el endurecimiento por trabajo en frío o algún tratamiento termoquímico. La nitruración iónica es un tratamiento termoquímico de difusión asistido por plasma. El proceso de difusión es inducido por la aceleración de las especies activas de nitrógeno que se obtienen de un gas a baja presión en el que se ha generado un plasma mediante una diferencia de potencial entre electrodos. [2,3].

Se ha comprobado que a veces la nitruración daña la capacidad de formar la capa pasivante de óxido de cromo, dando como resultado un acero duro pero con muy baja resistencia a la corrosión. Por ello es importante controlar que el acero responda bien a la corrosión luego de realizar el ensayo de nitruración iónica [4,5].

## 2. Metodología

Para el presente trabajo se utilizaron probetas de chapa laminada de dos aceros diseñados bajo las mismas especificaciones normativas (SAE/AISI 316L grado quirúrgico) que se fabricaron en distintos lugares de origen: uno de la industria Argentina (A) y el otro hecho en Alemania (D). Las probetas se cortaron de chapas de 0.5 y 0.7 mm respectivamente.

Se midió la dureza base promedio del material y luego se practicó el ensayo de nitruración iónica. Se procedió a medir la dureza superficial y para verificar su comportamiento a la corrosión se realizó el test de sulfato de cobre. Luego se tomaron micrografías de la superficie atacada químicamente para visualizar la estructura y se midió en forma aproximada el tamaño de grano. Luego se seleccionaron dos probetas de diferente origen, para corte e inclusión, que luego de pulir y atacar químicamente, permite observar el espesor de la capa nitrurada en el material y realizar un perfil de dureza en profundidad. También se realizaron ensayos de corrosión en una celda electroquímica. Los ensayos realizados a las probetas se encuentran mayormente normalizados, aunque se hagan pequeños cambios en cada uno de ellos. A continuación se detallará cada uno.

*Medición de dureza:* Los ensayos de dureza, tanto pre como post tratamiento de nitruración iónica y los perfiles de dureza en profundidad se realizan con un microdurómetro marca Shimadzu modelo HMV-2, con indentador Vickers. Las mediciones de dureza superficial se realizaron con una carga de 50g, mientras que las de dureza en profundidad se hicieron con 25g. La dureza final es un promedio de la medición de cinco puntos aleatorios de la superficie de la probeta.

*Ensayo de Nitruración Iónica:* Se realiza en un reactor de nitruración asistido por plasma construido en la facultad. El reactor cuenta con una cámara de acero inoxidable en la que se hace vacío pues este proceso se lleva a cabo a presiones bajas, entre 0,5 y 8 mbar. Se utiliza una mezcla de nitrógeno e hidrógeno y el plasma se inicia y sostiene con una descarga eléctrica DC unipolar pulsada, donde el electrodo negativo es la pieza de trabajo. Previo al proceso de nitruración se realiza una limpieza superficial mediante un bombardeo con iones de argón e hidrógeno. Una resistencia eléctrica realiza la calefacción hasta la temperatura de trabajo. Se utilizaron los parámetros descritos a en la Tabla 1, aplicando una tensión de onda cuadrada de 500 Hz y un tiempo activo del 50%. El ensayo tiene una duración de 10 hs y se nitruraron 5 probetas de origen Alemania y las otras 3 de Argentina.

Tabla 1. Ensayo de Nitruración.

Ensayo	Tiempo	Ar/H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Presión	Tensión	Corriente	Temperatura
Sputtering	2 hs	60%/40%	-	0.5 - 1 mbar	470 VDC	~10 <sup>-1</sup> mA	0-100 °C
Nitruración	8 hs	-	25%/75%	5-6 mbar	470 VDC	0.45 mA/cm <sup>2</sup>	345 °C

*Test de Sulfato de Cobre:* se realiza aplicando una gota de una solución de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) y se debe observar la superficie del material a espera de la deposición de cobre. Si transcurridos 6 min de ensayo no se observa deposición, el material supera el test, es decir que el óxido pasivante se encuentra intacto y no se revela hierro libre.

*Obtención de micrografías:* luego de un corte transversal se incluyen en resina termoformable, se lija con distintas granulometrías y se termina puliendo con pasta diamantada de 1 µm. Se atacan con el reactivo de Marble (20 ml HCl, 20 ml H<sub>2</sub>O y 4 g de CuSO<sub>4</sub>), que permite revelar la microestructura, que se observan con un microscopio marca Mikoba que posee una cámara destinada a captar y guardar, mediante un software, las micrografías.

*Medición del Tamaño de Grano Promedio:* se utilizaron los procedimientos explicados en las normas ASTM E112 y en las IRAM-IAS U500-122. Utilizando las micrografías, se comparan por simple inspección visual con los plantillas que ofrecen los anexos de las normas citadas y se

obtiene un tamaño promedio de grano según su número de índice de grano, al que corresponde un promedio de granos por unidad de área y tamaño promedio de granos. [6]

*Ensayo de potencial de corrosión y polarización anódica:* se realizaron con un potenciostato marca Teq, modelo Teq\_04, que permite registrar los valores instantáneos de corriente y tensión aplicadas en una celda electroquímica donde se dispone la probeta a ensayar, sumergida en un baño de solución de cloruro de sodio al 3,5%, junto con un ánodo de referencia de calomel saturado y otro auxiliar de platino. El proceso de potencial de corrosión, descrito en la norma ASTM G 82, corresponde a medir la diferencia de potencial entre el cátodo, probeta a ensayar, y el electrodo de referencia, para ubicarlo en la escala galvánica. Por otro lado, en el ensayo de polarización anódica o cíclica se realiza un barrido de potencial desde el potencial de corrosión hasta que se rompa la capa pasivante del acero y se produzca un pit de corrosión, momento donde la corriente crece de forma exponencial. Este valor de tensión se conoce usualmente como tensión de breakdown o de picado. En el proceso cíclico, una vez alcanzado este estado del proceso, se procede a invertir la polaridad de la celda y realizar el barrido en sentido inverso [7,8].

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Microestructura

Para realizar la comparativa superficial de tamaño de grano, se tomaron metalografías de dos superficies representativas, las cuales se presentan a continuación:

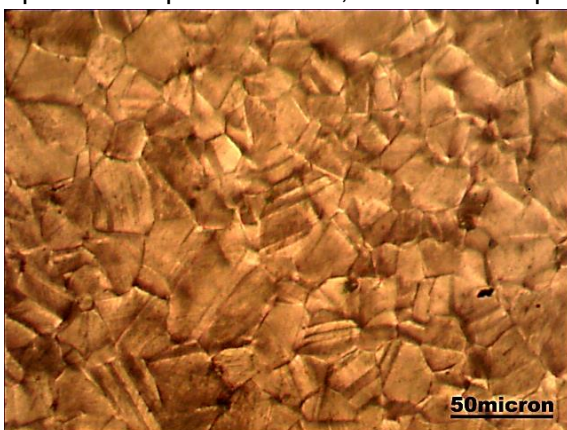


Fig.1 – Superficie de probeta A en 400X

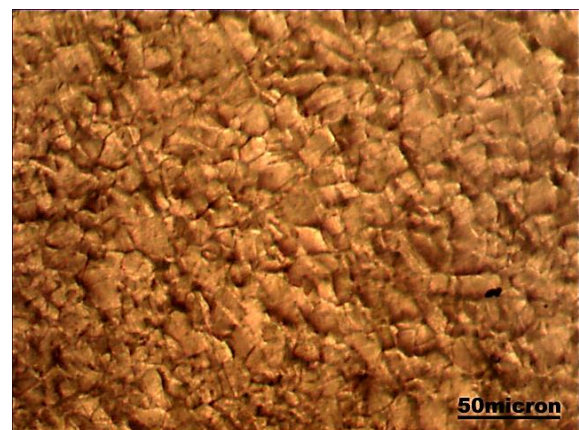


Fig.2 – Superficie de probeta D en 400X

A simple vista se puede notar que la muestra de A posee un tamaño de grano superior a la muestra de D. Por medio de la comparación por software, se trata de determinar cuál es la relación aproximada entre los tamaños de los granos de ambas imágenes, dando por resultado que el grano promedio de la probeta D es un 90% más pequeño que el de la probeta A.

Luego se procede a medir el tamaño de grano por el método de comparación. Según la tabla de Índices Convencionales del Tamaño de Grano G, presente en las normas, para el valor del índice de grano obtenido, corresponde el siguiente análisis nominal:

Tabla 2. Índice de grano.

Probeta	Índice de Grano	Densidad [granos/mm <sup>2</sup> ]	Diámetro medio [μm]
D	10	8192 ± 2000	11.2
A	7	1024 ± 250	30.6

Luego de cortadas en su sección transversal, incluidas y pulidas, se realizaron las metalografías que se muestran en la Figura 1. De un promedio de 5 medidas se obtuvo el espesor de capa que resultó  $9.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  en la probeta D y  $10.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ , en la probeta A.

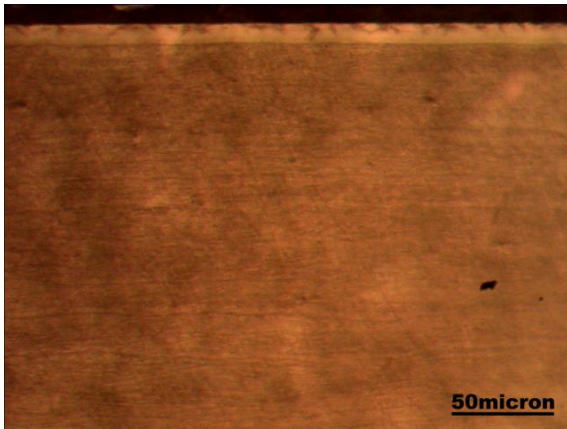


Fig. 3 – Capa nitrurada D en 400x

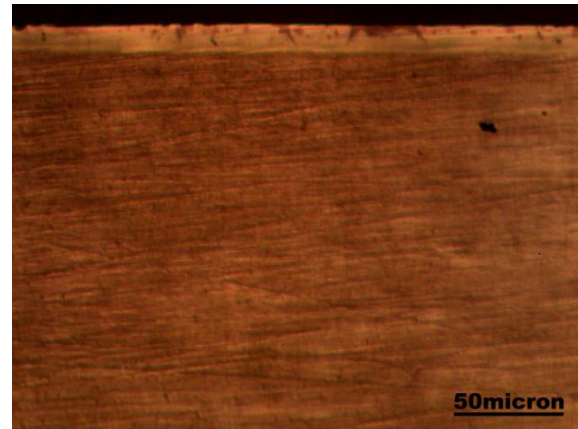


Fig. 4 – Capa nitrurada A en 400x

Se observa una leve diferencia de un 15% entre el espesor de una capa y otra, si bien la capa más gruesa de la probeta A presenta mayores irregularidades en su trazado que la capa de la probeta D, lo que puede ser apreciado con claridad en las metalografías anteriores.

### 3.2 Dureza

La medición de dureza superficial de ambos aceros previa al tratamiento de nitruración iónica, resultó entre 220 y 250 HV. Luego del proceso de nitruración se midió dureza en cinco puntos diferentes arbitrarios de las probetas, obteniéndose los resultados mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 3. Dureza promedio por probeta.

Probeta	Dureza	Error
D1	$1260 \pm 30$ HV	2.4 %
D2	$1430 \pm 40$ HV	2.8 %
A1	$1120 \pm 20$ HV	1.8 %
A2	$1120 \pm 30$ HV	2.7 %
A3	$1250 \pm 20$ HV	1.6 %

En cada acero se promedió la dureza, siendo el para D de 1340 HV con un error del 2.6% y en de las probetas A, 1160 HV y un error de 2.1%. Se observó una mayor dureza promedio obtenida luego del tratamiento de nitruración para los aceros provenientes de Alemania, si bien una de las probetas, la A3 igualó en número aproximado el resultado de la probeta D1, se considera en promedio que el acero alemán ha obtenido mejores resultados que el acero argentino.

*Dureza en profundidad:* Observando la Fig. 5 se puede deducir que, si bien la pérdida de dureza se produjo en ambas probetas en la misma profundidad, la dureza remanente en la probeta D es levemente superior que en la probeta A. También se puede observar que la dureza inicial en la probeta A es mayor que en la probeta D, aunque ambas resultan similares en promedio.

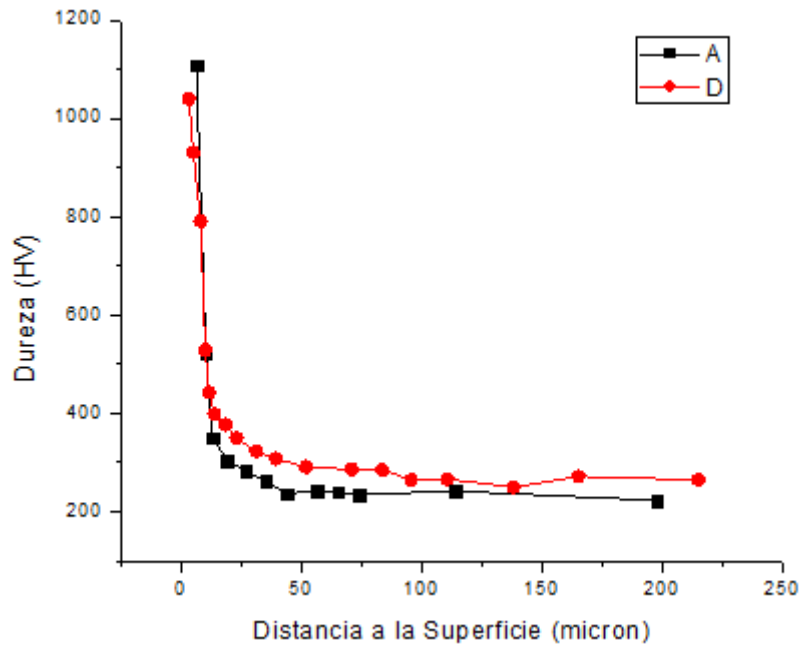


Fig. 5 – Dureza en profundidad de probetas A y D

### 3.3 Corrosión

Se partió con el test de sulfato de cobre para el análisis de la corrosión. En un primer momento se aplicó el test sobre las probetas tal y como salieron del reactor de nitruración, el cuál arrojó resultados negativos, y hubo una única probeta que logró un resultado muy cercano a ser aceptable. Esto se debe a que se forma una fina capa de óxido en el proceso de enfriado dentro del reactor de nitruración, una vez finalizado el ensayo. Para quitar esta capa superior, se realizó un pulido rápido de la superficie de todas las probetas y se repitió el test. No se observó deposición de cobre en ninguna de las probetas luego de los 6 minutos que establece la norma.

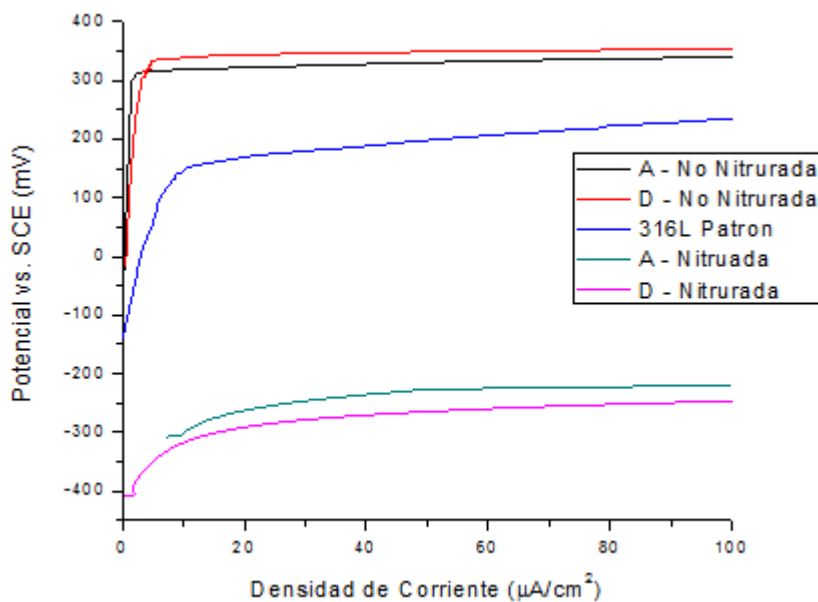


Fig. 6 – Ensayo de Polarización Anódica

Además se registraron las curvas de polarización anódica de cada acero antes y después de ser tratado y se lo comparó con la probeta patrón de AISI 316L. Se observa claramente en la Fig. 6

que las probetas laminadas antes de la nitruración poseen mejor respuesta a la corrosión que la probeta de 316L patrón, obtenida de una barra trefilada. La forma y distribución de los granos e inclusiones en cada proceso resulta diferente y podría afectar la corrosión.

Resultó evidente el mal comportamiento a la corrosión de las probetas una vez nitruradas, observando primero el valor del potencial de corrosión, que indica un comportamiento menos noble que antes del tratamiento. Luego, la marcada reducción de la diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial de ruptura (donde se disparó la corriente), se tenía una diferencia de unos 300 mV en el material base y sólo unos pocos mV en el material nitrurado. Esto es causado por la presencia de nitruros en la superficie que ya no sólo posee el óxido pasivamente de cromo, lo que lleva a un aumento en la facilidad de provocar picado o pitting en la superficie del material.

#### **4. Conclusiones**

Se observa una aparente contradicción a la relación entre dureza superficial y profundidad de penetración de capa nitrurada, pero se deben considerar las diferencias en el tamaño de grano, que en este caso sí concuerdan con la regla que a mayor tamaño de grano, menor dureza. Dado que los valores de dureza son bastante similares, se puede deducir que un acero requirió una capa de nitruración más profunda para compensar el hecho de tener un tamaño de grano mayor.

En cuanto al comportamiento de corrosión, se observa una leve diferencia entre el acero alemán y el argentino en cuanto a potencial de corrosión y potencial de ruptura, pero ambos, una vez nitrurados, muestran un mal comportamiento frente a la corrosión, si bien en este punto se destaca mínimamente el acero alemán, también termina siendo el menos noble en cuanto a potencial de corrosión.

La nitruración iónica, con los parámetros utilizados en este experimento, resultó en una mejora de dureza pero produjo la pérdida de las propiedades anticorrosivas, especialmente redujo la sensibilidad al picado o pitting. Se podría por ejemplo reducir la presión parcial del nitrógeno, la temperatura y/o el tiempo de proceso para obtener mejores resultados.

#### **Agradecimientos**

Al apoyo financiero de la UTN y la Facultad Regional Concepción del Uruguay. Al Programa Nacional de Becas Bicentenario. Al Grupo de Ingeniería de Superficies y su equipo docente y de becarios, por la colaboración y el acompañamiento.

#### **Referencias**

1. S. Avner: *Introducción a la metalúrgica física*. 2da Ed. Mc Graw Hill. Año 1996.
2. D. Pye: *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. ASM International. Año 2005.
3. S. P. Brühl, R. Haudemand, N. Oliver, S. Salvarezza: *Nitruración por plasma de un acero inoxidable AISI 304 para uso en la industria alimenticia*. Congreso SAM/CONAMENT. Buenos Aires, año 2005.
4. L. S. Vaca, S. Salvarezza, M. Moscatelli, A. Márquez, M. Fazio, J. Lutz, L. Escalada, S. P. Brühl: *Comportamiento a la corrosión de acero inoxidable AISI 316L nitrurado y recubierto por plasma*; Iberomet XI – X CONAMET/SAM; Santiago de Chile, Año 2010.
5. L. S. Vaca, H. Botto, A. Cabo, S. P. Brühl: *Resistencia a la corrosión de un acero inoxidable endurecible por precipitación nitrurado por plasma*. Congreso SAM/CONAMET. Año 2009.
6. IRAM-IAS U 500 122: *Determinación del tamaño de grano en materiales metálicos. Procedimiento*. Normas IRAM, 2da Ed. Año 2003.
7. A.J. Sendriks, *Corrosion of Stainless Steel*, 2da Ed. Wyley & sons, Inc. Año 1996.
8. J. R. Galvele, G. S. Duffó: *Degradación de materiales. Corrosión*. Instituto Sábato. Año 2006.