

ARTÍCULO INVITADO**DOS EJEMPLOS DE DISEÑO PARA LA MEJORA DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 304 A LA CORROSIÓN POR PICADURA Y A LA OXIDACIÓN A TEMPERATURA ELEVADA*****Enrique Otero Huerta¹***¹ Dept. de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica ESCET Universidad Rey Juan Carlos. C/ Tulipán s/n, Móstoles 28933 Madrid (Spain)enrique.otero@urjc.es

La conferencia que resume en este artículo pertenece al ciclo de Seminarios Internacionales de Fronteras de la Ciencia de Materiales: Frontiers in Materials de la Universidad Politécnica de Madrid y puede visualizarse en: <https://youtu.be/APydA7qrPK0>

1.- INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable es, sin duda, la aleación de referencia del siglo XX y su producción mundial se sitúa alrededor de los 60 millones de toneladas/año, lo que da idea de su enorme relevancia como material estructural.

Aproximadamente el 75% del acero inoxidable que llega al mercado es inoxidable austenítico, por su mejor relación prestaciones/precio respecto a las otras familias de inoxidables (ferríticos, martensíticos y dúplex). Sus virtudes más destacables son: buenos datos de tenacidad tanto a temperatura ambiente como en aplicaciones criogénicas y buen comportamiento, en general, a la corrosión generalizada. Sus mayores limitaciones se centran en su baja resistencia a fenómenos de corrosión localizada, fundamentalmente en presencia de cloruros (en resquicio, por picadura, fenómenos de corrosión bajo tensión y corrosión-fatiga) y su límite de temperatura de operación con solvencia que se sitúa en los 700-750 °C.

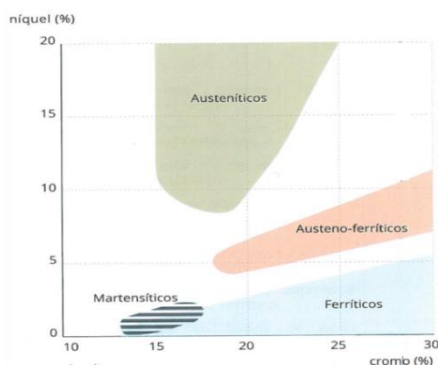


Figura 1. Márgenes de composición de las familias de aceros inoxidables

Los aceros inoxidables austeníticos incorporan Ni como elemento de aleación al sistema Fe-C-Cr (más del 11% en masa), con el fin de lograr a temperatura ambiente, de forma estable o metaestable, estructura cúbica centrada en las caras (austenita). En el caso del AISI 304, el contenido en Ni es del orden del 8% en masa. La fig. 1 muestra los márgenes de composición en Cr y Ni para las distintas familias de inoxidable. En particular, respecto a los inoxidables austeníticos se observa que la composición en Cr va del 16 al 25% en masa y la de Ni del 8 al 20 %.

El Ni es un metal estratégico y, en consecuencia, de precio elevado y fluctuante en función, fundamentalmente, del nivel de conflictos bélicos y, básicamente, controla el precio en el mercado del inoxidable austenítico.

2.- DISEÑO DE UN NUEVO MATERIAL POR MODIFICACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 CON COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR PICADURA SIMILAR AL AISI 316 Y PRECIO INFERIOR

Para establecer y comparar el comportamiento a la corrosión por picadura de un inoxidable, se emplea el “PRE”, que se define como:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + n\% \text{N} \quad (\text{en \% en masa})$$

n: entre 13 y 30

Esta expresión empírica muestra la influencia sinérgica y positiva de los elementos Cr, Mo y N, de manera que, al aumentar el valor del PRE, mejora el comportamiento

del material frente a fenómenos de corrosión por picadura. Indirectamente, como en un porcentaje muy elevado de los casos, las grietas de corrosión bajo tensión y de corrosión-fatiga nucleadas en picaduras previas, también mejoran el comportamiento respecto a estos fenómenos.

El Cr determina la condición de “inoxidable” del acero y, por tanto, siempre está presente. El N se ha incorporado a estos materiales en los últimos años porque aporta propiedades interesantes que comentaremos más adelante, de manera que el Mo se considera el elemento específico para la mejora del comportamiento a picadura del inoxidable.

De acuerdo con lo anterior, el inoxidable austenítico más tradicional en la lucha contra la corrosión por picadura es el AISI 316 (18Cr, 11Ni, 2,2Mo). El aumento del contenido en Ni del 8 al 11% en masa se fundamenta en compensar el efecto alfégeno del Mo. Esta circunstancia y la propia presencia de Mo aumentan el precio del AISI 316 respecto al AISI 304.

Como es bien conocido, una de las circunstancias más habituales de incubación de picaduras se fundamenta en la disolución selectiva de una fase minoritaria o de una inclusión no metálica activa respecto a la matriz desde el punto de vista electroquímico, lo que origina la cavidad inicial.

También es conocido que, una vez nucleada, el desarrollo de la picadura solo es posible si, en el interior de la misma, el potencial al que opera el material (potencial de corrosión) supera un valor umbral conocido como potencial de picadura o de rotura (E_r). Los elementos Cr, Mo y N elevan el potencial de picadura y, en consecuencia, amplían el margen de potenciales de corrosión para los cuales la picadura no avanzará.

Se ha publicado bastante sobre la influencia de estos elementos en el valor de E_r y, por tanto, en el progreso o no de la picadura, pero no tanto sobre los factores que afectan a la nucleación de la misma. Sin embargo, sí es un hecho contrastado experimentalmente que, en estos materiales, la aparición de inclusiones de MnS es determinante en esa etapa de nucleación de la picadura, pero esta circunstancia no había sido cuantificada.

El MnS presenta un potencial más activo que la matriz y, en consecuencia, actúa anódicamente respecto a la austenita y se disolverá selectivamente generando la cavidad inicial, es decir, la nucleación de la picadura. Además, al presentar la inclusión no metálica (MnS) una superficie muy limitada respecto a la región catódica circundante (austenita), la densidad de corriente anódica

es elevada, lo que supone altas velocidades de disolución. De acuerdo con lo anterior, una reducción del número de inclusiones de MnS, o la eliminación de las mismas, debe reducir el riesgo de nucleación y, en definitiva, del ataque por picadura.

Por ello, la idea que orientó este trabajo se basa en:

- Reducir el contenido en S del AISI 304 por debajo del límite de solubilidad de este elemento en la austenita (10 ppm). Si el S aparece disuelto en la solución sólida, no precipitará como MnS.
- Reducir el contenido en Mn por debajo del 0,2 % en masa (lo habitual en el AISI 304 es de 1,5-2 %). Para contenidos tan bajos de Mn, si se superara algo el límite de solubilidad de S, el exceso precipitaría preferencialmente como Cr_2S_3 , más estable termodinámicamente que el MnS al reducirse la actividad termodinámica del Mn en la solución sólida. El Cr_2S_3 presenta potencial más noble que la matriz y, por tanto, la velocidad de disolución de la matriz en su entorno sería mucho más lenta (superficie extensa y, en consecuencia, densidad de corriente baja).

Por otra parte, los diseños avanzados de inoxidables incorporan habitualmente N en su composición. En el caso de la propuesta de desarrollo de este nuevo material, esta incorporación presenta varias ventajas:

- Mejora el PRE.
- Se trata de un elemento estabilizador de la austenita que compensaría la reducción del contenido en Mn, también austenitizante, para garantizar la estructura austenítica a temperatura ambiente sin aumentar el contenido en Ni.
- Se trata de un elemento que entra intersticialmente en la solución sólida austenítica, mejorando las propiedades mecánicas de la aleación (la entrada de N distorsiona la red de la austenita y dificulta el movimiento de dislocaciones). Esta circunstancia permitiría reducir el contenido en carbono del acero desde los valores clásicos (0,06-0,08 % en masa) hasta el 0,02% en masa, lo que reduciría e, incluso, eliminaría indirectamente el riesgo de sensibilización a la corrosión intergranular. Los datos experimentales aconsejan para este nuevo material contenidos en N del orden de los 1000-1200 ppm.

Respecto a la inclusión de Mo, elemento específico en la mejora del comportamiento a picadura por su

capacidad para elevar el potencial de picadura (E_r) de la aleación e, indirectamente, por su contribución al PRE, se sugieren contenidos del orden del 0,2-0,4 % en masa, pues esta es la composición aproximada en Mo de las chatarras que constituyen el 90% de la materia prima a partir de las que se prepara el inoxidable en horno eléctrico, lo que contribuiría a lograr un precio competitivo.

Como aportaciones más relevantes del trabajo de I+D+i que comentamos, destacamos que se ha obtenido la relación entre los contenidos en S y los valores de potencial de picadura (E_r) para el AISI 304. Esta relación se muestra en la fig. 2.

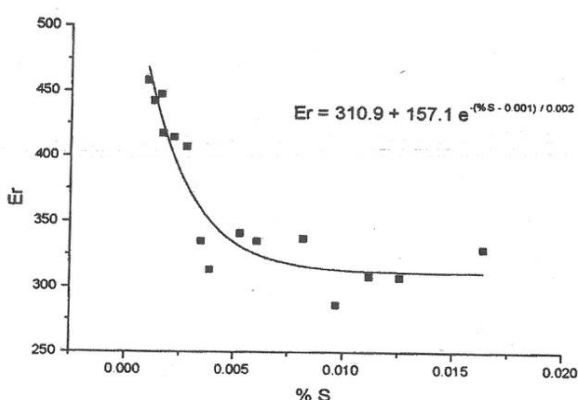


Figura 2. Variación del potencial de picadura en función del contenido en azufre

De la figura se desprende lo siguiente:

- Para contenidos en S entre 0,0009 y 0,0043 % en masa el E_r disminuye de manera apreciable. En el rango de los 10 ppm E_r toma valores de alrededor de 600 mV, valor similar e incluso superior al correspondiente al AISI 316.

- Por encima de 0,043 el E_r se hace prácticamente no dependiente del contenido en S. El valor de E_r depende entonces de la composición en Cr, Mo y N (PRE) que influyen fundamentalmente en el progreso de la picadura.

Se ha obtenido también la relación entre el E_r y las variables de composición analizadas en el presente trabajo, es decir, conjuntamente, el contenido en S y el PRE. Esta relación es:

$$E_r = -364,2 + 144,2 \frac{(\%S - 0,001)}{0,002} + 32,1 PRE$$

Esta ecuación tiene una relevante importancia tecnológica pues permite establecer el comportamiento a corrosión por picadura del inoxidable a partir de su composición en los elementos que afectan directamente

a ese comportamiento (S, Cr, Mo y N). De acuerdo con todo lo anterior, la composición propuesta para el nuevo inoxidable, en % en masa, comparable respecto a la resistencia a picadura al AISI 316, e inferior precio, sería:

$$\text{Cr: } 18,5 / \text{Ni: } 8,3 / \text{Mo: } 0,4 / \text{Cu: } 0,25 / \text{Mn: } 0,2 / \text{Si: } 0,3 / \text{C: } 0,02 / \text{N: } 0,12 / \text{S: } 0,001$$

3.- TRATAMIENTO CON SALES DE LANTANO DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 304 PARA MEJORAR SU COMPORTAMIENTO A LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

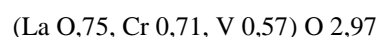
El AISI 304 trabaja con niveles de oxidación razonables hasta temperaturas de 700-750°C. Algunos aceros inoxidables austeníticos, como los conocidos como refractarios, pueden llegar a operar a 900 °C, pero su composición (25%Cr, 20%Ni) eleva considerablemente su precio. En la presente exposición se muestra como un tratamiento de la capa de oxidación incipiente formada sobre AISI 304 a 900 °C y tratada posteriormente con una sal de Lantano mejora el carácter protector de la capa de productos oxidados, lo que permite que este material opere con solvencia hasta los 900°C.

El tratamiento, al que se ha llegado después de abundantes ensayos previos, consiste en lo siguiente:

- Tratamiento térmico del AISI 304 a 900 °C durante dos minutos en contacto con la atmósfera para obtener una capa de oxidación de, aproximadamente, 0,5 μm .
- Nobulización sobre la capa oxidada con una solución acuosa 0,1M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Tratamiento térmico a 900°C durante 2 horas.

Inicialmente, se observa una capa de C en contacto con la superficie metálica y una capa externa formada por cristales octaédricos constituidos por la espinela MnCr_2O_4 (fig. 3a).

A medida que el tiempo de exposición a 900°C aumenta, los cristales octaédricos crecen hasta un tamaño medio aproximado de 1 μm y, como novedad, aparecen cristales que se reconocen por su tonalidad más clara en la imagen de electrones retrodispersados de la fig. 3b. Estos cristales están constituidos por un compuesto tipo perovskita de estequiometría:



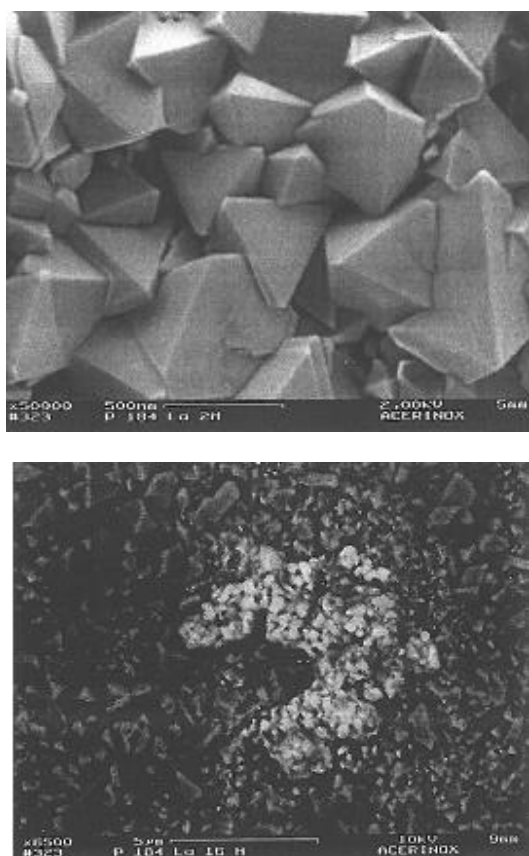


Figura 3. Micrografías SEM del acero AISI 304 tras exposición a 900 °C: (a) capa externa de espinela $MnCr_2O_4$; (b) aparición de cristales de perovskita según aumenta el tiempo de exposición

Estos óxidos mixtos de Cr y La forman una capa “sándwich” entre los productos oxidados ricos en Cr, obteniéndose leyes cinéticas de crecimiento de productos oxidados de tipo parabólico y constante cinética a 900°C muy inferior a la correspondientes al AISI 304 sin tratamiento con La, como muestran los resultados termogravimétricos de la fig. 4.

En definitiva, la presencia de los óxidos mixtos de Cr y La aumenta el carácter protector de la película de productos oxidados induciendo un crecimiento más lento y ordenado y reduciendo el riesgo de descascarillado. Probablemente, este efecto protector se deba a que la entrada de La en la red del Cr_2O_3 , un óxido tipo “p”, reduce el número de vacantes catiónicas y, en consecuencia, la conductividad iónica del óxido de cromo.

El tratamiento propuesto permite, por tanto, extender el rango de comportamiento refractario del acero inoxidable AISI 304 desde los 700-750 °C hasta los 900 °C sin aumentar el grado de aleación y, en consecuencia, el precio de la aleación.

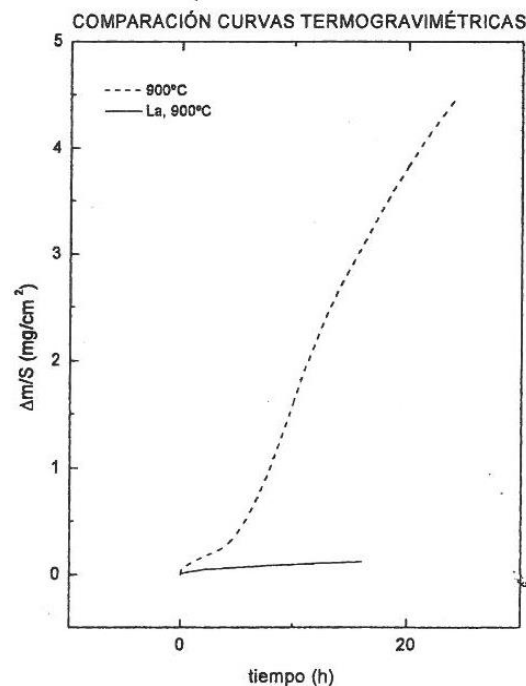


Figura 4. Resultados gravimétricos del AISI 304 con y sin tratamiento con La.

Nota: La presente exposición forma parte de un trabajo más amplio sobre “Desarrollo de aceros inoxidables de última generación” financiado por la UE y Acerinox y desarrollado por el Departamento de I+D+i de Acerinox y las Universidades de Cádiz, Complutense, Rey Juan Carlos y Sevilla.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Matres V. Tesis Doctoral. Facultad de Química, U. Complutense (2000)
- Merello R. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz (2001)
- Otero E, Karjalainen P, Barteri M, Botella J. Research 7210/ 435,983,903, Confid. Report (1996)
- Matres V. y Botella J. ECSC Research 7210/952, Confid. Report (1998)
- Botella V, Matres V, Almagro Y. Centro de I+D+i de Acerinox. Comunicación privada (1998)
- Pardo A, Merino C, Otero E, Botella J. ECSC Research 7210. Conf. Report 1991
- Matres V, Botella J, Otero E. EUR 19379 EN. Office for Official Publications of the European Communities Technical Steel Research series (2000)

