

## **Aceros inoxidables sin cromo y sin níquel**

*Asdrúbal Valencia Giraldo\**

(Recibido el 27 de julio de 2001)

### **Resumen**

Los aceros inoxidables austeníticos corrientes son aleaciones hierro carbono que deben sus notables propiedades a la presencia del cromo, que los hace químicamente resistentes, y del níquel, que les confiere la estructura austenítica estable. Debido al carácter estratégico de estos elementos se ha buscado sustituirlos por otros más baratos y, en cierta medida, ello se ha logrado cambiando el cromo por aluminio y el níquel por manganeso; en este trabajo se describen estas aleaciones y se presentan los resultados obtenidos en distintas investigaciones, así como las posibilidades de ese tipo de aceros.

----- *Palabras clave:* aceros inoxidables, aceros inoxidables austeníticos, aleaciones Fe-Mn-Al, corrosión, refractariedad.

## **Stainless steels without chromium and nickel**

### **Abstract**

Common austenitic stainless steels are iron carbon alloys that obtain their properties thanks to chromium, which provides chemical resistance, and nickel that is the cause of the austenitic structure. Since both elements are strategic, efforts have been made to substitute them with cheaper ones. In some extent this have been achieved by using aluminum instead of chromium and manganese for nickel. In this paper such alloys are described and the obtained results, in several research works, as well as the possibilities of these materials are presented.

----- *Key words:* stainless steels, austenitic stainless steels, Fe-Mn-Al alloys, corrosion, refractoriness.

---

\* Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. avalen@udea.edu.co.

## Introducción

Los aceros inoxidable con cromo y níquel, desarrollados a principios del siglo XX en Inglaterra y Alemania, son materiales ampliamente usados en todos los campos de la actividad humana [1]. En el caso de los aceros ferríticos y los martensíticos, estas aleaciones deben sus características químicas a una película pasiva de óxido de cromo que impide su posterior oxidación. En los aceros austeníticos ese efecto se ve reforzado por las características mecánicas de la estructura austenítica, debida al efecto del níquel.

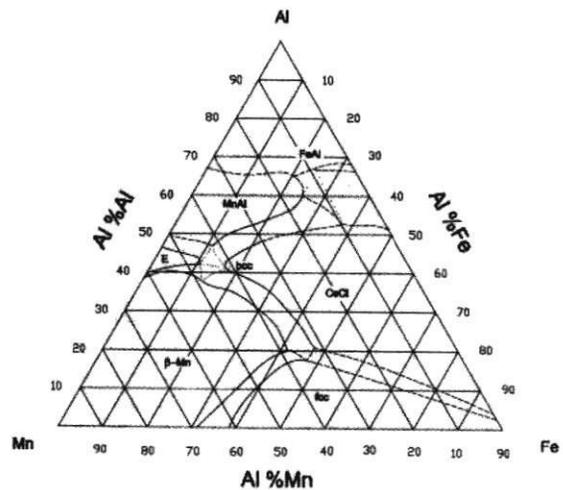
En los aceros inoxidable se utiliza la mitad del cromo que se consume en el mundo [2, 3]. Dado que el cromo y el níquel son materiales estratégicos, durante años se ha buscado sustituirlos, parcial o totalmente, en los aceros inoxidable. Esto porque el 95,1% de las reservas mundiales de cromo están en dos países: Zimbabue y Sudáfrica [4]. Como sustitutos del cromo se han explorado Ta, Ti, Mo, V, Si y Al. Para reemplazar al Ni se han usado N y Mn. Debido a su abundancia y posibilidades tecnológicas, el Al y el Mn han permitido desarrollar aceros Fe-Mn-Al, los cuales se discuten aquí. Sus aplicaciones se dan en ambientes corrosivos y a alta temperatura.

## Metalurgia de las aleaciones Fe-Mn-Al

El sistema Fe-Mn-Al ha sido investigado hace ya tiempo y se sabe que la estructura cúbica centrada en las caras se forma hasta niveles elevados de aluminio y manganeso, Schmatz reporta que la estructura fcc de las aleaciones con elevados contenidos de aluminio y manganeso es inestable, con una transición a la estructura frágil del manganeso -  $\beta$  cuando se enfría lentamente [4].

En la figura 1 se muestra una sección isoterma, a 1.000 °C, del diagrama ternario Mn-Fe-Al. Se observa una amplia pero distinguible fase de Mn- $\beta$ , con una dirección de orientación que yace aproximadamente sobre una línea de concentración electrónica constante cercana a siete, lo cual indica que el Mn- $\beta$  es una fase electrónica. La fase bcc

binaria Fe-Al se extiende en el campo ternario con una nariz que alcanza aproximadamente hasta 43% de Mn y 18% de Fe. El límite de la fase bcc es extremadamente sensible a la temperatura, y los campos bifásicos son estrechos. La fase MnAl ( $\alpha$ ) que es bcc a 1.000 °C también muestra amplio campo bifásico en este diagrama ternario y se extiende hasta 15% de Mn y 22% de Fe. La fase se transforma en MnAl( $\beta$ ) rombohédrica durante el enfriamiento rápido, que hereda los extensos límites de la fase madre.



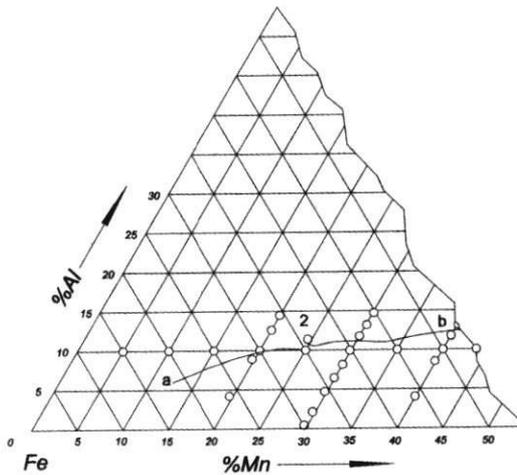
**Figura 1** Parte de una isoterma a 1.000 °C del sistema Mn-Fe-Al. Aleaciones con superred tipo CsCl y las aleaciones desordenadas [6]

Similarmente a la fase bcc, la estructura CsCl también se encuentra muy estabilizada por el aluminio. La fase ordenada FeAl, cuyos límites en el diagrama binario indican estabilización mucho más allá de los límites equiatómicos, se extiende más en el diagrama ternario Mn-Fe-Al, hasta 34% de Mn, lo que indica la existencia de una configuración de más baja energía para la fase bcc extendida (ordenada).

La principal conclusión es que el aluminio favorece fuertemente la estabilización de la fase bcc en este sistema, pero menos que en otros sistemas ternarios con metales de transición.

Del diagrama ternario se ve entonces que las aleaciones con contenidos de hasta 60% de Mn y hasta 15% de Al son austeníticas. Las aleaciones

con 20-40% de Mn y hasta 10% Al, con contenidos máximos de 1% C, son las que se han escogido como reemplazos promisorios de los aceros inoxidable austeníticos. En la figura 2 se ve la esquina del hierro en el diagrama ternario simplificado (con ~1% C) a 1.150 °C, que permite observar las fases en estas aleaciones [7]. Después de templar desde 1.150 °C, las aleaciones por debajo de la línea *ab* son monofásicas y las que están por encima son bifásicas.



**Figura 2** Esquina del hierro en el diagrama ternario Fe-Mn-Al (con ~1% C) a 1.150 °C: 1) aleaciones con estructura monofásica de soluciones sólidas  $\gamma$ ; 2) aleaciones con estructura bifásica de soluciones sólidas  $\gamma$  y  $\alpha$  [7]

Con los anteriores parámetros de composición se han preparado aleaciones para distintas aplicaciones. Así, Kayak reporta que para obtener una estructura austenítica y buenas propiedades fisicoquímicas, las aleaciones Fe-Mn-Al deben contener 8-10% Al, 25-30% Mn y ~1% C [7]. El aumento en el contenido de aluminio o la disminución en el contenido de Mn o C da como resultado una estructura  $\alpha$ , que perjudica las propiedades magnéticas y las características de estas aleaciones.

Después de templar desde 1.150 °C y envejecer 16 h a 550 °C, las aleaciones de la composición nominal señalada tienen las siguientes propiedades mecánicas: resistencia última 880-930 MPa, resistencia del 0,2% de 785-830 MPa, alargamiento 10-20% y reducción de área 15-30%. Las

aleaciones de composición óptima tienen una densidad de 6,7-6,8 g/cm<sup>3</sup>.

Resultados similares reportan Rodríguez y otros, para experimentos más recientes [8].

### Aplicaciones contra la oxidación

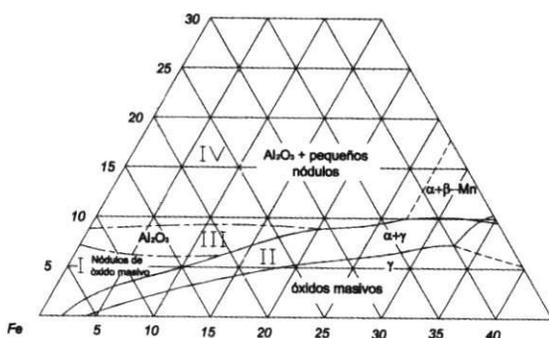
La mayoría de las aleaciones para soportar temperatura elevada se pueden clasificar como formadoras de cromita o alúmina. La clasificación se basa en la composición de la película continua de herrumbre que se forma tras la oxidación. Los aceros inoxidable y las superaleaciones basan sus propiedades en la formación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro o espinelas de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnCrO<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y aun (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Para el caso de los formadores de alúmina, se tiene que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más estable que la cromita; pero en las aleaciones con base hierro, como ya se anotó, tanto el cromo como el aluminio actúan como fuertes estabilizadores de la ferrita. Las concentraciones elevadas de aluminio tornan frágiles las aleaciones y, por tanto, la composición de la aleación es un compromiso entre la resistencia a la oxidación y las propiedades mecánicas, como la resistencia y la ductilidad.

Algunos trabajos de investigación a temperatura elevada han mostrado que las aleaciones Fe-Mn-Al exhiben una buena resistencia a la oxidación.

Perkins emprendió un estudio sistemático de la oxidación de las aleaciones Fe-Mn-Al (con adición de C y N y sin ella) tanto en gas cíclico (períodos de oxígeno y períodos de SO<sub>2</sub>) como mezclado (oxidación/sulfuración). Sus resultados mostraron que mientras todas las aleaciones con 3-10% Al y 0-40% Mn no tenían resistencia a la sulfuración a 980 °C, ciertas aleaciones con alto contenido de aluminio y bajo de manganeso desarrollaban capas protectoras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resistentes a la oxidación cíclica. Concluyó que las aleaciones formadoras de alúmina con 8 a 12% de Al y 2,5 a 10% Mn, podrían ser la base para el diseño de aleaciones resistentes al calor [9]. Infortunadamente, la adición de elementos intersticiales estabilizadores de la austenita, como carbono y nitrógeno, era deletérea.

Jackson y Wallwork caracterizaron el comportamiento en oxidación de las aleaciones Fe-Mn-Al con la construcción de un mapa de óxidos como el de la figura 3, donde se ilustran las complejas interacciones entre composición, microestructura y resistencia a la oxidación. Las aleaciones se agruparon en cuatro grandes grupos, de acuerdo con la morfología y composición de las capas formadas [10]. Tipo I, aleaciones que eran completamente ferríticas y contenían menos de 7% de Al y menos de 8% de Mn; tipo II, aleaciones que tenían microestructura dúplex, con concentraciones de aluminio entre 5 y 10% y concentraciones de Mn superiores a 8%; aleaciones tipo III, con aluminio entre 6 y 9% y casi 20% de Mn; y las tipo IV, que eran completamente ferríticas y contenían más de 9% de Al.



**Figura 3** Mapa de óxidos para el sistema Fe-Mn-Al a 800 °C. Las líneas continuas representan los límites de fase y las punteadas las regiones con morfología similar en la capa de óxidos [10]

Las aleaciones tipo I, al ser más ricas en hierro, forman capas que no son protectoras, similares en morfología y composición a las de las aleaciones binarias Fe-Al.

Las aleaciones tipo II, con estructura  $\gamma + \alpha$ , exhiben un comportamiento más complejo en la oxidación, pero en general su resistencia es más pobre.

Las aleaciones tipo III, totalmente ferríticas se caracterizan por la formación de capas delgadas, adherentes y continuas de alúmina. Las tipo IV también forman capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero interpenetradas por nódulos de óxido ricos en manganeso y, por tanto, su resistencia a la corrosión es menor.

En general, los límites entre el comportamiento protector y el no protector, en la figura 3, es decir entre los tipos III y los tipos I, II y IV, coinciden con los límites de fase para  $\alpha$  y  $(\alpha + \gamma)$  y también  $(\alpha + \text{Mn-}\beta)$  y  $(\alpha + \beta + \text{Mn-}\gamma)$  [11].

Para mejorar la resistencia a la oxidación se añade, entonces, silicio y es así como se han desarrollado aleaciones Fe-Mn-Al con hasta 3% de silicio retenido en la solución sólida austenítica. En este caso, para verificar la oxidación se hicieron mapas de rayos X y se observó que era común la formación de capas superficiales de óxido ricas en alúmina. Además, estas aleaciones tienen excelentes propiedades mecánicas [12].

### Aplicaciones anticorrosivas

La resistencia a la corrosión de los sistemas de aleación Fe-Mn-Al depende principalmente de la concentración de aluminio. El alto tenor de manganeso (20-30% en peso) se incorpora para lograr la estructura austenítica monofásica. Se tiene información sobre el comportamiento de estas aleaciones en medios acuosos.

Se ha propuesto una aleación de Fe-30Mn-10Al-Si como una alternativa para reemplazar el latón en los propulsores de los barcos marinos. De acuerdo con Rosie Wang, una de las pioneras en la investigación de estos materiales, la resistencia mecánica, la dureza y la ductilidad son mejores en esta aleación que en el latón usado en esos "propellers", cuya composición nominal es 55Cu-41Zn-3Mn-1Fe [13].

En la figura 4 se muestra la curva de polarización para las aleaciones (Fe-30Mn-10Al-Si) comparada con la de una de acero inoxidable (18Cr-9Ni-Ti) en agua salada artificial. Es muy interesante que la densidad de corriente ( $I_{corr}$ ) de las dos muestras es la misma ( $2.905 \times 10^3 \text{ nA/cm}^2$ ). Debido a su menor densidad, la aleación Fe-Mn-Al tiene una tasa de corrosión menor que la del acero 18Cr-9Ni-Ti. Por ejemplo,  $R_{corr}$  para la aleación Fe-Mn-Al es  $30,6 \mu\text{m/año}$ , mientras que para el acero 18Cr-9Ni-Ti es de  $31,8 \mu\text{m/año}$ . Además, el acero Fe-Mn-Al tiene otra propiedad interesante: no es susceptible a la corrosión bajo tensión [14].

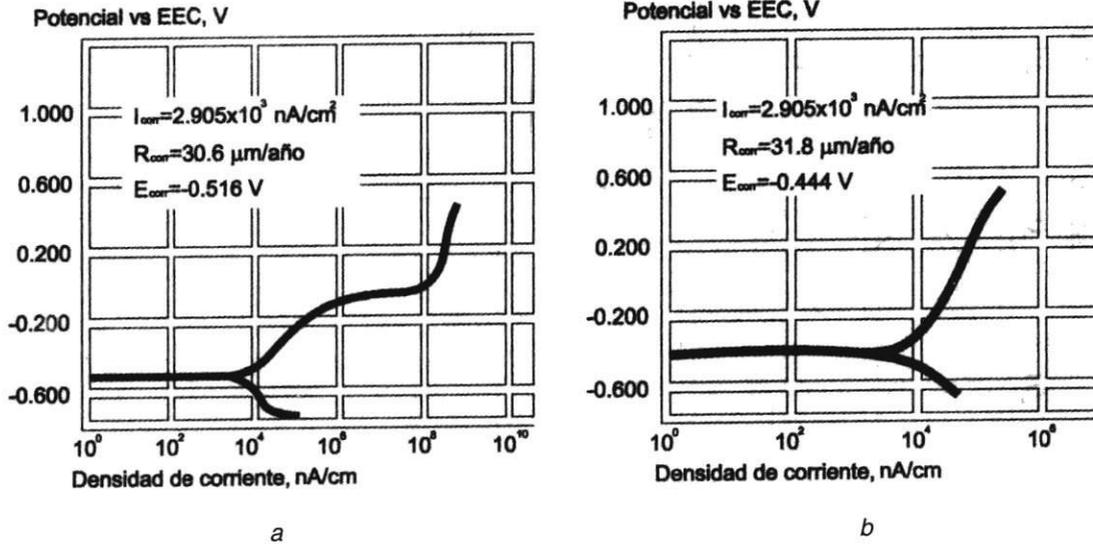


Figura 4 Curvas de polarización, a. para el acero Fe-30Mn-10Al-Si; b. para el acero Fe-18Cr-9Ni-Ti [13]

Sin embargo, un estudio realizado en la Universidad Federal de San Carlos en Brasil, con aleaciones 32Mn-8Al-1,5Si en soluciones alcohólicas de perclorato de sodio, mostraron que la resistencia a la corrosión de la aleación en este medio es inferior a la del acero AISI 304, como se ve en la figura 5. En este caso la tasa de corro-

sión depende del contenido de perclorato de sodio en la solución alcohólica y el potencial de transpasivación ocurre a un valor más anódico, a mayor concentración de  $\text{NaClO}_4$ . O sea que la aleación 32Mn-8Al-1,5Si se puede pasivar en las soluciones estudiadas [15].

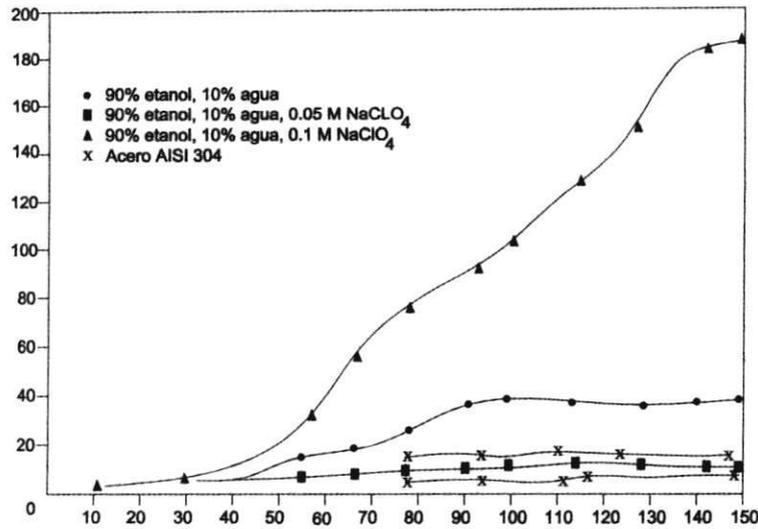


Figura 5 Pérdida de masa de la aleación 32Mn-8Al-1,5Si comparada con la del acero AISI 304 en tres soluciones (C.P.1 sin clorato; C.P.2., 0,05M  $\text{NaClO}_4$ ; C.P.3; 0,1  $\text{NaClO}_4$ ) [15]

## Conclusiones

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Fe-Mn-Al son buenas, cuando se considera su densidad, que es 22% inferior a la del latón. También es buena su resistencia a la oxidación a temperatura elevada. Respecto a su resistencia a la corrosión, es buena en agua salada y en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pero en otras soluciones no es mejor que el acero AISI 304, y ciertamente hace falta mucha investigación para determinar completamente las propiedades anticorrosivas de las aleaciones Fe-Mn-Al en diferentes medios.

## Referencias bibliográficas

1. Streicher, M. A. "Stainless Steel; Past, Present and Future". *Stainless Steel '77*. Climax Molybdenum. London, 1977. p. 1.
2. Floreen, S. "An Examination of Chromium Substitution in Stainless Steels", *Metallurgical Transactions A*. Vol. 13. November, 1982. p. 2.003.
3. National Materials Advisory Board. "Contingency Plans for Chromium Utilization". *National Academy of Sciences*. Washington, 1998.
4. "Zimbabwe Ferrochrome Producers Strive to Regain Their Share of the World Market". A staff report. *Metals Week*. April, 1988. p. 59.
5. Schmatz, Duane J. "Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon". *Transactions of the ASM*. Vol. 82. November, 1959. p. 898.
6. Chakrabarti, D. J. "Phase stability in Ternary Systems of Transition Elements with Aluminum". *Metallurgical Transactions B*. Vol. 8B. March, 1977. p. 121.
7. Kayak, G. L. "Fe-Mn-Al Precipitation - Hardening Austenitic Alloys". *Metal Science and Heat Treatment*. Feb., 1969. p. 95.
8. Rodríguez, V. F. *et al.* "Análisis de microestructura óptica, microdureza y de difracción de rayos X de aceros del tipo Fe-Mn-Al". *Informetal*. No. 46. Enero-marzo, 1996. p. 23.
9. Perkins, R. A. *Quarterly Report FE-2299-6*. Lockheed Palo Alto Research Lab. 1976.
10. Jackson, P. R. S. and G.R. Wallwork. "Oxidation of Fe-Mn- Al Alloys". *Proceedings of the 35<sup>th</sup> Annual Conference of Aust. Inst. of Metals*. Sydney, 1982. p. 788.
11. Tomaszewicz, P. and G. R. Wallwork. "The Oxidation of Fe - Al Alloys Containing Chromium, Nickel, or Manganese". *Corrosion*. Vol. 40. No. 4. April, 1984. p. 152.
12. García, J. C., N. Rosas and R. J. Rioja. "Development of Oxidation Resistant Fe- Mn-Al Alloys". *Metal Progress*. August, 1982. p. 47.
13. Wang, Rosie and Franklin H. Beck. "New Stainless Steel without Nickel and Chromium for Marine Applications". *Metal Progress*. March, 1983. p. 73.
14. Wang, Rosie and Rapp, R. A. "Seawater and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Corrosion Studies of Several Ferritic Fe-Al Base Alloys". *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion*. Toronto, 1984. Vol. 4. p. 545.
15. Kuri, S. E. e K. Kawkami. "Resistencia a corrosão de ligas FeMnAl em solucoes alcoólicas de NaClO<sub>4</sub>". *14<sup>o</sup> Seminário Nacional de Corrosão*. ABRACO 1987. Vol. II. p. 559.