

## *CAPÍTULO I*

### *Introducción*

La introducción consiste en una amplia descripción de los aceros inoxidable desde un punto de vista técnico, su clasificación, y las propiedades características de este tipo de materiales.

## 1. Introducción

### 1.1 Definición de acero inoxidable

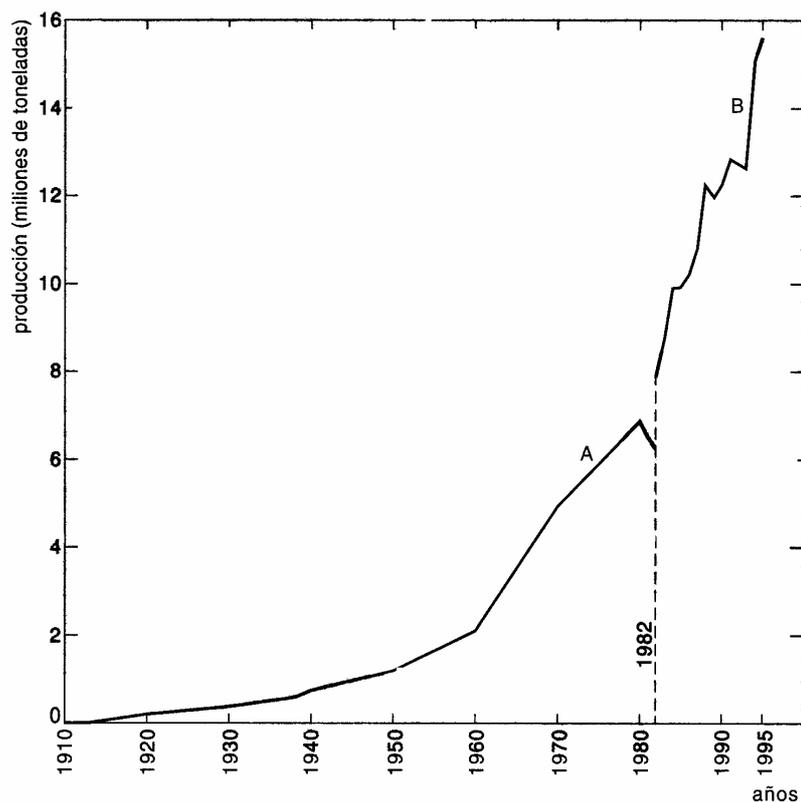
Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro, cromo, carbono y otros elementos, principalmente, níquel, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, entre otros, que les confieren una resistencia particular a algunos tipos de corrosión en determinadas aplicaciones industriales. Naturalmente, la presencia de cada elemento en determinadas porcentajes produce variaciones distintas de las características intrínsecas de los diversos tipos. Según la norma EN 10088 se define a los aceros inoxidables como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10.5 %.

Esta característica de buena resistencia a la corrosión se debe a la propiedad de estas aleaciones de pasivarse en un ambiente oxidante. La formación de una película superficial de óxido de cromo sirve para la protección del acero inoxidable. Dicha película pasiva se vuelve a reconstruir cuando se la daña si el ambiente es suficientemente oxidante manteniendo una protección permanente del acero. La importancia de este tipo de aceros, además de sus características mecánicas y su amplio uso en diferentes ramas de la industria que se extiende desde aplicaciones de la vida cotidiana hasta industrias muy complejas (química, petrolífera, nuclear, etc), se debe a su alta producción a nivel mundial aparejado al desarrollo industrial después de la segunda guerra mundial. Los aceros inoxidables forman ahora parte imprescindible en la vida cotidiana moderna en todos sus aspectos.

### 1.2 Resumen histórico

Los aceros inoxidables son un producto típico del siglo XX y vieron la luz en las vísperas de la primera guerra mundial. La paternidad de los aceros inoxidables y su fecha de aparición son muy distintas y dieron lugar a célebres controversias. Su aparición industrial parece realizarse simultáneamente en varios países: en Inglaterra, Brearly en el año 1913 indicaba la buena resistencia a la corrosión de los aceros que contenían del 9 al 16% de cromo. En Alemania, Stauss y Maurer en el año 1914 indican las propiedades de resistencia a la herrumbre y a los ácidos, de aceros que contenían una cantidad considerable de cromo y níquel. En Francia, fue en 1917 cuando se patentaron los aceros que contenían del 10 al 15 % de cromo y 20 al 40 % de níquel, como resultado de los trabajos realizados por Chevenard. La característica más importante de estos materiales, la pasividad, fue estudiada más tarde en Alemania, observándose el límite crítico del 12 % de cromo a partir del cual aparece la pasividad, la acción del carbono, el efecto del carbono sobre la corrosión, la posibilidad de una estabilización y la influencia favorable del molibdeno (Torres García, [2000]).

Después de la segunda guerra mundial, y gracias a las innovaciones técnicas en el sector siderúrgico (colada continua .etc), se consiguió un gran aumento de la producción (ver figura (1.1)), con un abaratamiento de sus costes y por lo tanto un precio más bajo en el mercado. La tabla 1.I da una idea sobre el consumo en nuestros días (año 1995) de los aceros inoxidables a nivel mundial.



**Figura 1.1:** Evolución de la producción mundial de acero inoxidable.  
 A: Excluido URSS, China y Europa Oriental. B: Incluido URSS, China y Europa Oriental [Di Caprio, 1999]

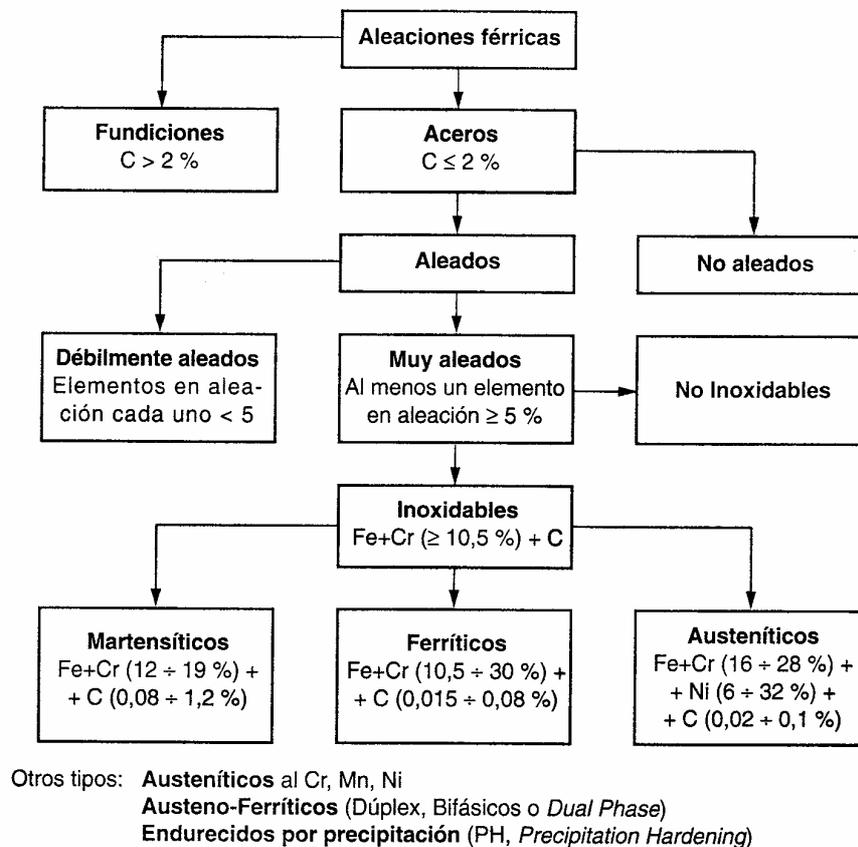
	Producción aceros Inoxidables (colado)		Consumo aparente (productos acabados de acería)	
	Ton x 1000	%	ton x 1000	%
Europa Occ.	6547	42,0	3939	32,3
Japón	3922	25,1	2045	16,7
U.S.A	2055	13,2	2014	16,5
CIS (URSS)	200	1,3	162	1,3
Europa Oriental	40	0,3	120	1,0
China	380	2,4	717	5,9
Otros	2452	15,7	3214	26,3
	15 596	100,0	12 211	100,0

**Tabla 1.I:** Producción y consumo de aceros inoxidables del año 1995 [Di Caprio, 1999].

### 1.3 Tipos y clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones complejas en las que entran en juego múltiples elementos. Como ya se ha comentado los principales elementos después del hierro son el cromo, el carbono y el níquel. El porcentaje de dichos elementos y su variación cambia la porción de las fases presentes, lo cual da lugar a aceros inoxidables austeníticos, ferríticos,

martensíticos y dúplex. La figura (1.2), muestra el árbol “genealógico” de los aceros inoxidable, los cuales se encuentran al final de dicha estructura como consecuencia de su alto grado de aleación.



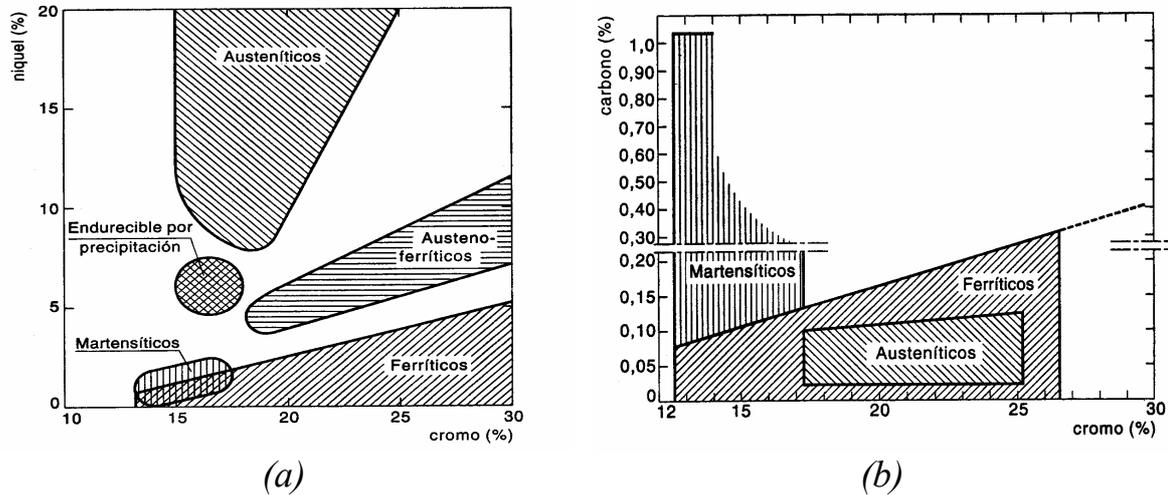
**Figura 1.2:** *Árbol genealógico de los aceros inoxidable [Di Caprio, 1999].*

Entre las clasificaciones más consideradas en el sector de los aceros inoxidable se encuentran sin duda la AISI (Instituto Americano del Hierro y el Acero, American Iron and Steel Institute) y la SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, Society of Automotive Engineers). Según estas sociedades los aceros inoxidable se subdividen en:

- aceros austeníticos al cromo-manganeso-níquel, designados por un número de tres cifras que comienza con la cifra 2, conocidos como la serie "200" que se caracteriza por una alta resistencia mecánica, debida a la presencia del azufre y el manganeso, en el que las dos últimas cifras dependen de otros elementos.
- aceros austeníticos al cromo- níquel, designados por un número 3, serie "300", que tiene como composición básica 12% y 8% de níquel, siendo la gama con más éxito a nivel comercial. Para esta última serie la composición química se modifica según el tipo de uso del material añadiendo o reduciendo elementos como el carbono y/o el nitrógeno y/o modificando el balance níquel /cromo.
- aceros ferríticos y martensíticos con la cifra 4, que representan la familia "400" en el que las dos últimas cifras dependen de los otros tipos de elementos.

1.4 Efecto del cromo y el níquel sobre los aceros inoxidables

Como la definición de acero inoxidable viene dada por el porcentaje de cromo, que tiene que superar el 10.5 %, el aumento de este porcentaje y la combinación con el níquel (figura 1.3 (a)) y el carbono (figura 1.3 (b)) determina la naturaleza y la proporción de las fases presentes y en consecuencia define el tipo del acero inoxidable.

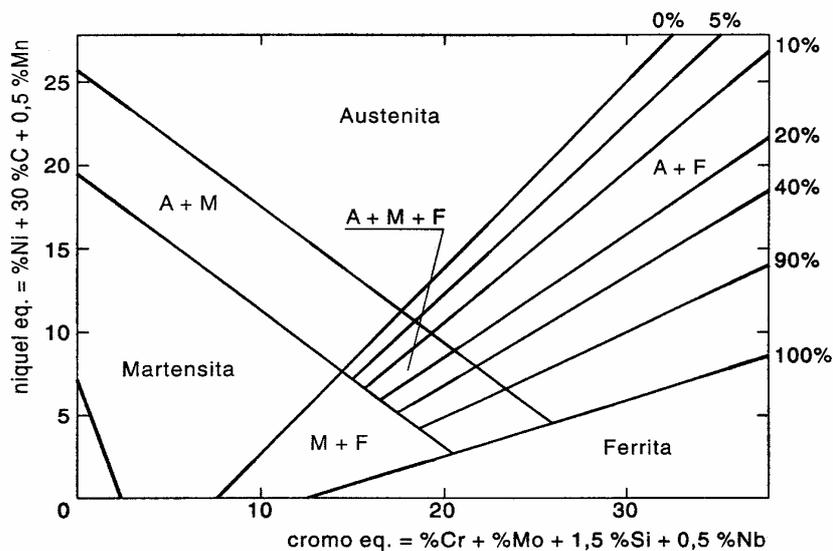


**Figura 1.3:** Tipos de familias de aceros inoxidables en función del contenido de cromo y níquel (b) y cromo y carbono [Di Caprio,1999].

Schaeffler ha establecido en un diagrama que lleva su nombre la influencia de los elementos alfégenos y gammágenos en la formación de los diversos tipos de aceros inoxidables. Este diagrama, presentando en la figura (1.4), considera los elementos alfégenos expresados en cromo equivalente,  $Cr_{eq}$  y lo mismo para los elementos gammágenos en níquel equivalente  $Ni_{eq}$ . Estos valores se calculan así:

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 5,5(\%Al) + 2(\%Si) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Mo) + 1,5(\%Ti) \quad (1.1)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,3(\%Cu) + 0,5(\%Mn) \quad (1.2)$$



**Figura 1.4:** Representación esquemática del diagrama de Schaeffler [Di Caprio,1999].

Se observa que en el diagrama de Schaeffler no se indica la presencia de un elemento alfégeno como el titanio, ni el nitrógeno como un elemento gammágeno. El nitrógeno ha sido introducido posteriormente en el diagrama de De Long (o Schaeffler modificado) y tiene como efecto reducir el intervalo del  $Cr_{eq}$  a 18-26% y del  $Ni_{eq}$  a 12-24%. Hay que recordar que existen también aceros de estructura dúplex, denominados austenoferríticos o dual-phase (en los que la composición está equilibrada para que junto a la austenita exista también una cierta cantidad de ferrita) y aceros de endurecimiento por precipitación.

### 1.5 Principales diferencias entre las distintos familias de aceros inoxidables

La selección de los aceros inoxidables depende de las condiciones de uso que se requieren: la resistencia a la corrosión y ambientes agresivos, las características de fabricación, las propiedades mecánicas en temperaturas específicas y obviamente el coste de fabricación. Las principales diferencias entre las distintas familias de aceros inoxidables vienen dadas por la diferencia de la composición química y las fases presentes así como sus porcentajes. Los aceros austeníticos al cromo-manganeso-níquel se caracterizan por un alto valor de límite elástico y tensión de rotura pero su ductilidad es baja si se compara con los aceros austeníticos al cromo-níquel. Los aceros inoxidables austeníticos son similares a los ferríticos en el sentido de que no se pueden endurecer con tratamientos térmicos. Y se caracterizan por un alto grado de ductilidad, formabilidad y tenacidad, siendo materiales que se pueden endurecer trabajándolos en frío. No obstante los aceros ferríticos no tienen una alta dureza y su límite elástico varía entre 275 y 350 MPa. Presenta bajos valores de tenacidad y su susceptibilidad a la sensibilización limita su fabricabilidad. Sus ventajas vienen dadas por su resistencia a la corrosión atmosférica y la oxidación.

Los aceros dúplex se caracterizan por un alto límite elástico, que varía entre 550 y 690 MPa. El aumento del nitrógeno en los aceros dúplex aumenta el porcentaje de la austenita hasta aproximadamente un 50% (ASM, [1994]).

La tabla 1.II muestra un ejemplo de comparación de las propiedades mecánicas y físicas de los aceros inoxidables *AISI 420* y *AISI 430* con el *AISI 304*. Este último presenta una mejor combinación de las propiedades mecánicas y físicas citadas en dicha tabla.

<b>Tipo de acero propiedades</b>	<b>AISI 420 13 % Cromo</b>	<b>AISI 430 18 % Cromo</b>	<b>AISI 304 18 % Cr y 8 % Ni</b>
<b>Magnetismo</b>	<i>sí</i>	<i>sí</i>	<i>no</i>
<b>Resistencia a la Oxidación</b>	<i>En contacto con la atmósfera</i>	<i>Usos interiores, pero presenta problemas en exteriores</i>	<i>Excelente</i>
<b>Dilatación térmica</b>	<i>Casi igual al acero de bajo carbono</i>	<i>Casi igual al acero de bajo carbono</i>	<i>1,5 veces superior al acero de bajo carbono</i>
<b>Conductividad térmica</b>	<i>Mitad que la del acero de bajo carbono</i>	<i>Mitad que la del acero de bajo carbono</i>	<i>Triple que la del acero de bajo carbono</i>
<b>Soldabilidad</b>	<i>Baja</i>	<i>Media</i>	<i>Excelente</i>

**Tabla 1.II:** Algunas propiedades mecánicas de unos tipos de aceros inoxidables

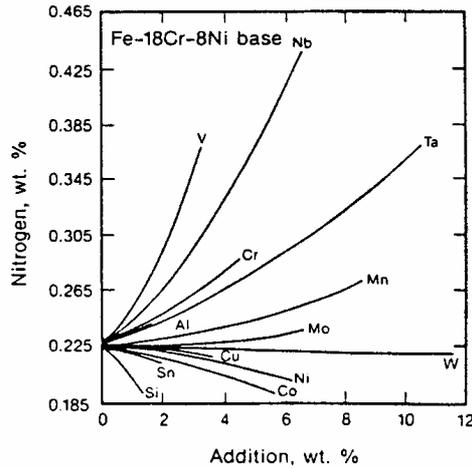
### 1.6 Los aceros inoxidables austeníticos AISI 304

En la familia de los aceros inoxidables austeníticos, objetivo de esta tesis doctoral, se distinguen dos grupos como ya se ha mencionado: el de los austeníticos al cromo-níquel, por una parte y al cromo-manganeso-níquel por otra. El primer grupo es el más importante, dado que a él pertenecen la mayor parte de los aceros inoxidables comúnmente empleados, y está compuesto por aleaciones hierro-carbono-cromo-níquel con aporte ocasional de otros elementos, como el molibdeno, el titanio, el niobio, etc. El segundo grupo es cuantitativamente más modesto (tabla 1.III) y está formado por aleaciones de hierro-carbono-cromo-manganeso-níquel con contenido de níquel inferior al 6% (Di Caprio, [1999]).

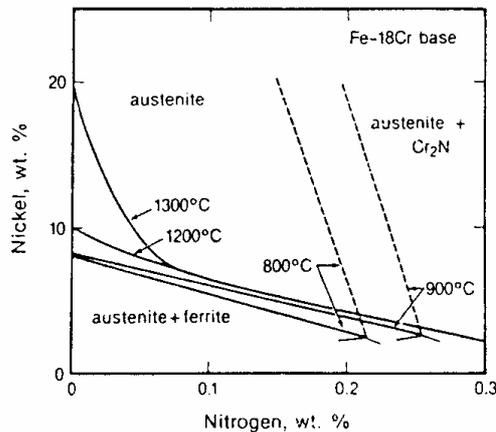
	C	Cr	Ni	Si	Mn	N	P <sub>max</sub>	S
<b>201</b>	<0.15	16-18	3.5-5.5	<1	5.5-7.5	0.05-0.25	0.045	<0.015
<b>202</b>	<0.15	17-19	4-6	<1	7.5-10.5	0.05-0.25	0.045	<0.015
<b>205</b>	0.12-0.25	16.5-18	1-1.75	<0.5	14-15.5	0.32-0.4	0.03	<0.03
<b>301</b>	<0.15	16-18	6-8	<1	<2	-	0.045	<0.03
<b>302</b>	<0.07	17-19	8-10	<1	<2	-	0.045	<0.03
<b>304</b>	<0.07	17-19.5	8-10.5	<1	<2	<0.11	0.045	<0.015

**Tabla 1.III:** Composición química de los aceros inoxidables austeníticos más usuales.

Centrando el trabajo en la familia *AISI 304*, y como muestra más adelante el esquema de la figura (1.7), la modificación de la composición química tiene como objetivo conseguir determinadas propiedades mecánicas para ciertas aplicaciones. Tomando al acero inoxidable austenítico *304* como punto de referencia se añade cromo y níquel para mejorar las características mecánicas y la resistencia a la oxidación. Sin embargo, para aumentar la resistencia a la corrosión intergranular hay varias vías: añadir niobio y tantalio o molibdeno disminuyendo el carbono. En este caso se trata de aceros tipo *304L*, *316L* y *317L*. Añadir molibdeno sólo aumenta la resistencia a la corrosión localizada. El aumento del contenido de carbono sirve para mejorar las características mecánicas pero perjudica la resistencia a la corrosión. Sin embargo, el azufre favorece la maquinabilidad pero disminuye la resistencia a la corrosión como consecuencia de la formación de sulfuros. La introducción del nitrógeno en los aceros inoxidables austeníticos requiere un conocimiento de su límite de solubilidad dentro de la matriz a altas temperaturas. La figura (1.5) muestra la solubilidad de varios elementos en un líquido base Fe-18Cr-8Ni bajo una presión de 0.1 MPa y temperatura de 1600°C. La solubilidad del nitrógeno aumenta con el cromo y baja con el níquel en los aceros inoxidables austeníticos. Es importante señalar que la solubilidad del carbono en solución sólida es similar a la del nitrógeno en temperaturas intermedias (800-1000°C).

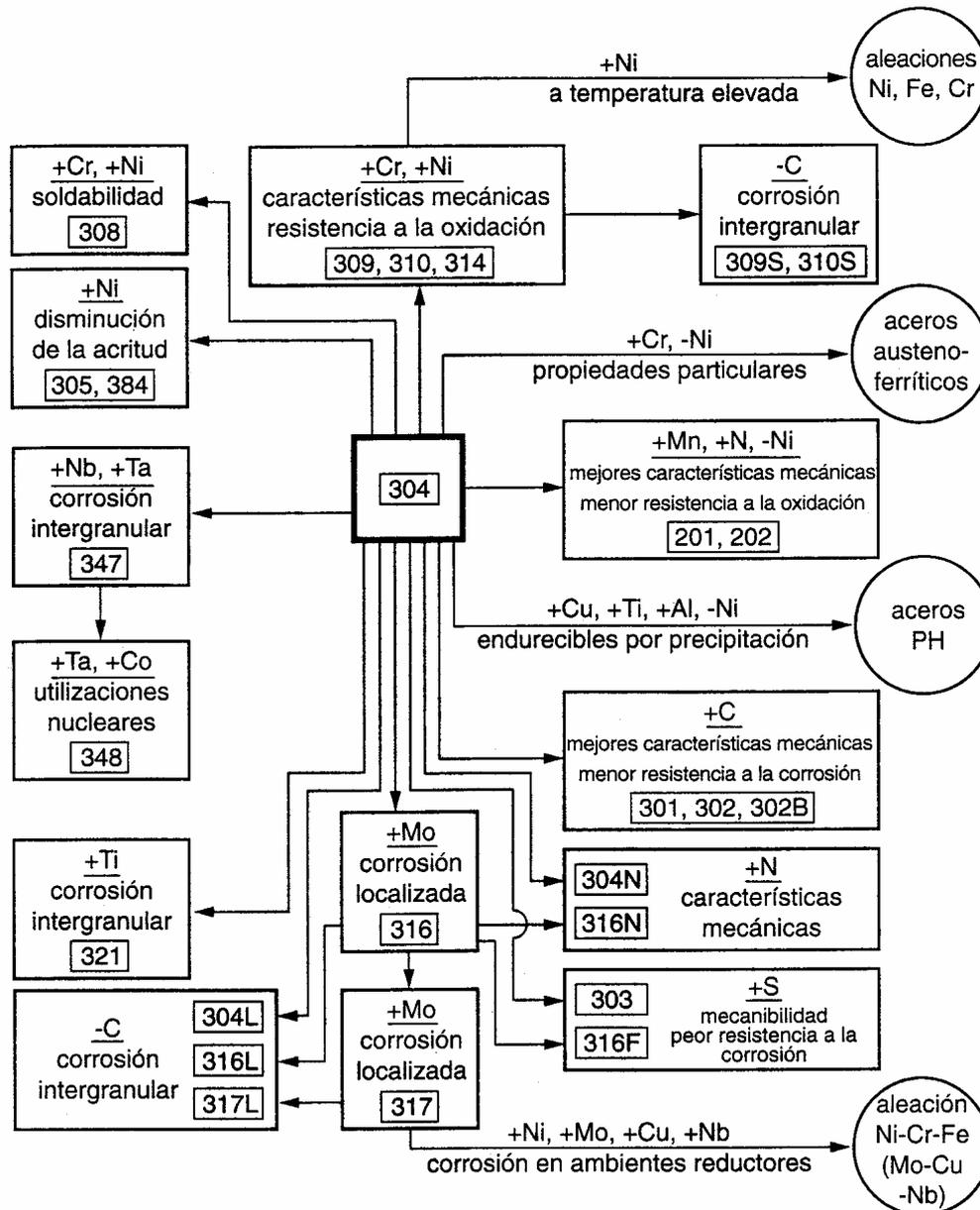


**Figura 1.5:** Solubilidad de varios elementos en Fe-18Cr-8Ni a 0.1 MPa y 1600°C [Reed R. P., 1989].



**Figura 1.6:** Límites de fase entre austenita, austenita+ferrita y austenita +  $Cr_2N$  en función del porcentaje de nitrógeno y níquel en un aleación Fe-18Cr a diferentes temperaturas [Reed R. P., 1989].

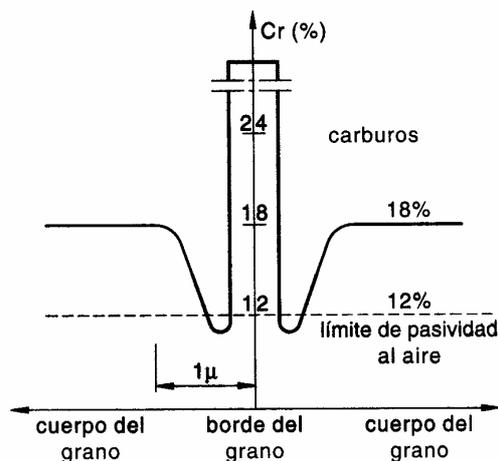
La presencia de elementos estabilizadores como el níquel, el manganeso, el carbono y el nitrógeno es necesaria en el caso de los aceros inoxidable austeníticos para bajar suficientemente la temperatura del intervalo gamma y evitar la transformación alotrópica  $\gamma \rightarrow \alpha$ . En las aleaciones forjadas, la ferrita formada durante la solidificación se transforma a austenita durante los procesos de forja y laminación posteriores. La figura (1.6) muestra el efecto estabilizador combinado entre el nitrógeno y el níquel en una aleación de base Fe-18Cr a diferentes temperaturas. Debajo de 1200°C el nitrógeno frena suavemente la formación de ferrita (1% de nitrógeno tiene un efecto similar a 20% de níquel). Alrededor de 1200°C, el nitrógeno estabiliza fuertemente la fase austenita para aleaciones que tienen más de 7.5 % de níquel (1% de N es equivalente a 200% de Ni). Con respecto a la transformación martensítica, el nitrógeno se considera un elemento estabilizador de la austenita. Sin embargo, se ha mostrado el efecto similar del nitrógeno y el carbono sobre la temperatura del inicio de la transformación martensítica. La adición de carbono (0.038-0.112%) y de nitrógeno (0.042-0.264%) aumenta la estabilidad de la austenita respecto a la martensita inducida por deformación (Reed [1989]).



**Figura 1.7:** Familia de aceros inoxidable austeníticos evolucionados a partir del AISI 304, para la obtención de determinadas propiedades [Di Caprio, 1999].

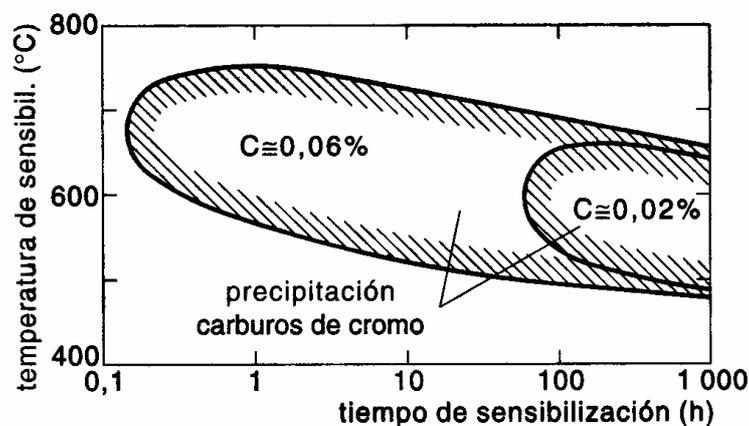
### 1.7 Corrosión intergranular en los aceros inoxidables

La corrosión intergranular se considera el principal punto débil en los aceros inoxidables austeníticos. Este fenómeno consiste en la formación de carburos de cromo preferencialmente en los bordes de grano que conduce a la formación de bandas empobrecidas en cromo alrededor de los carburos formados (figura (1.8)) facilitando, en consecuencia, el progreso de la corrosión. Unas de las soluciones para aumentar la resistencia a la corrosión es bajar el contenido de carbono y/o añadir elementos estabilizadores como niobio y/o titanio para que formen los correspondientes carburos evitando así la formación de carburos de cromo (ASM, [1994]). Sin embargo, contenidos de carbono excesivamente bajos perjudican la dureza de los aceros inoxidables a temperatura ambiente.



**Figura 1.8:** Variación del contenido en cromo correspondiente al entorno de dos cristales contiguos con presencia de carburos de cromo precipitados de un acero inoxidable austenítico del tipo AISI 304. El cromo libre desciende en la zona adyacente al carburo a contenidos inferiores al límite de pasividad de la aleación [Di Caprio, 1999].

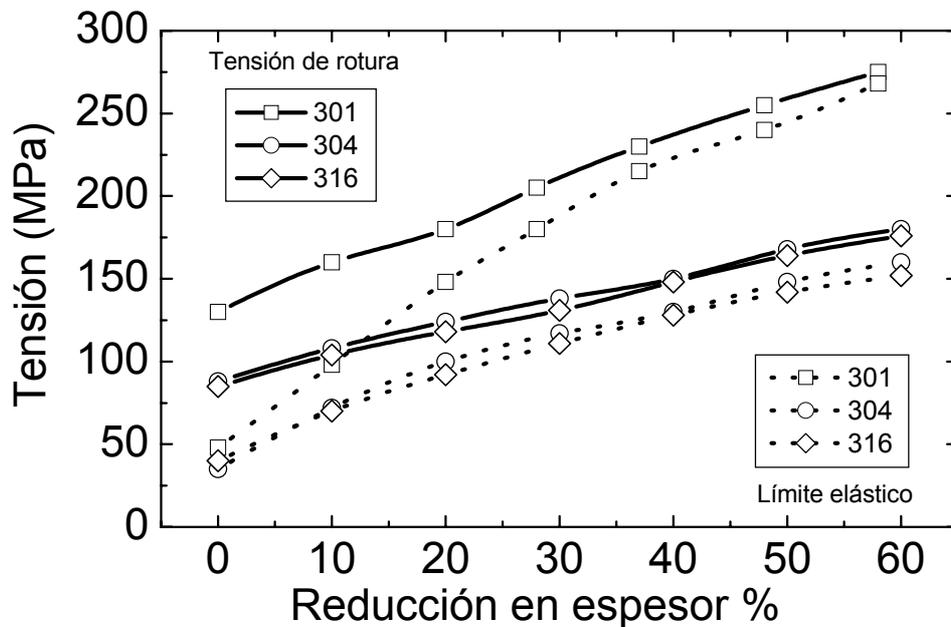
Mediante ensayos de sensibilización es posible determinar la susceptibilidad de un acero inoxidable austenítico a la corrosión intergranular. Dicho proceso consiste en efectuar un recocido a temperatura entre 450-850 °C y evaluar los tiempos de precipitación de carburos de cromo. El tiempo de sensibilización de un acero inoxidable austenítico depende, además de la temperatura, de su contenido en carbono así como de la presencia o no de elementos estabilizantes (titanio y niobio). En el caso de aceros inoxidables de bajo contenido en carbono es necesario un tiempo largo para obtener los precipitados, como indica claramente el diagrama de la figura (1.9) en el que se compara los comportamientos en el intervalo de sensibilización de un acero tipo AISI 304 con 0,06%C con otro del tipo AISI 304 L (%C=0,02). Para el acero de 0,06%C, la nariz de la curva se desplaza a la izquierda, pasando de tiempos de precipitación del orden de varias horas a unos pocos minutos. Conviene aclarar que este tratamiento no imparte ningún beneficio para el acero inoxidable, y son condiciones a evitar durante los procesos de elaboración del material.



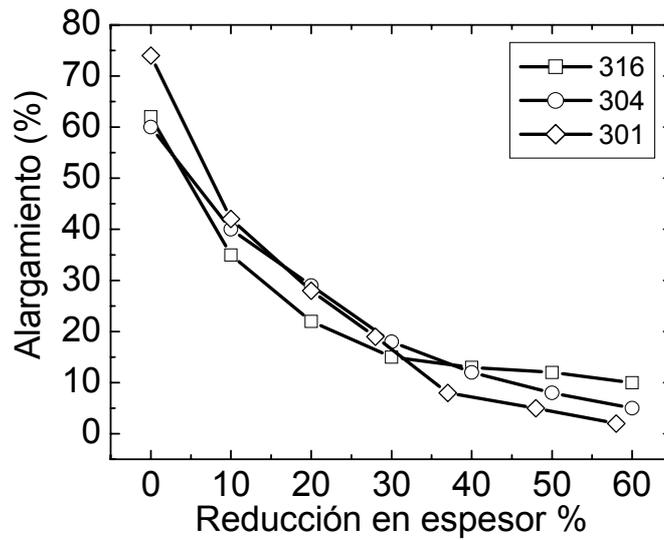
**Figura 1.9:** Tiempo de precipitación de los carburos de cromo en función del porcentaje de carbono contenido en aceros austeníticos de tipo AISI 304 y AISI 304L [Di Caprio, 1999].

### 1.8 Propiedades mecánicas de los aceros inoxidable austeníticos

El conformado en frío es una vía para mejorar las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable, específicamente el límite elástico, por considerarse relativamente bajo con respecto a otros materiales. La reducción en sección, o el trabajo en frío, aumenta el límite elástico y la tensión a la rotura, mientras disminuye la capacidad del acero al alargamiento. Una comparación de la evolución de estos tres últimos parámetros en función de la reducción en sección para tres aceros inoxidable comerciales, uno tipo 301, otro y dos tipo 304 y finalmente un 316 muestra un aumento del límite elástico y la tensión de rotura de una forma casi similar en los aceros 304 y 316 (figura (1.10)). Para el acero 301 se observa un gran aumento del valor del límite elástico acercándose al valor de la tensión de rotura. Sin embargo, una fuerte reducción de espesor disminuye la capacidad de los aceros al alargamiento como muestra la figura (1.11).

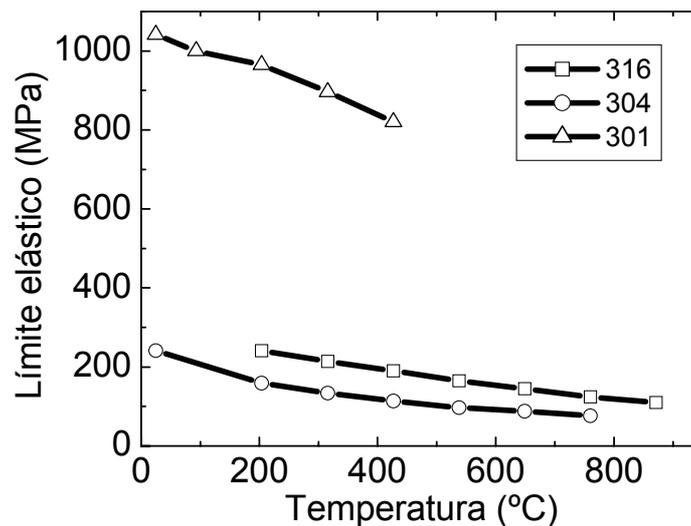


**Figura 1.10:** Evolución del límite elástico y la tensión de rotura en función de la reducción en espesor en aceros AISI 301, 304 y 316 [AK Steel, 1999].

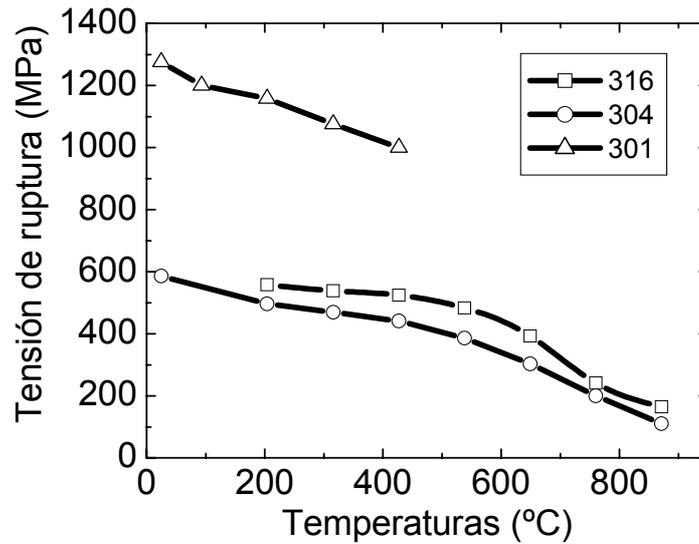


**Figura 1.11:** Alargamiento de tres aceros inoxidables AISI 301, 304 y 316 en función de la reducción en espesor [AK Steel, 1999].

Las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dependen, evidentemente, de la temperatura, pudiéndose distinguir entre tres rangos de temperatura: bajas temperaturas, temperatura ambiente y altas temperaturas. En el rango de altas temperaturas, disminuye el límite elástico (figura (1.12)). Sin embargo, la presencia de algunos elementos de aleación puede modificar fuertemente el comportamiento mecánico del acero inoxidable, como es el caso del nitrógeno que conduce a un importante aumento del límite elástico.

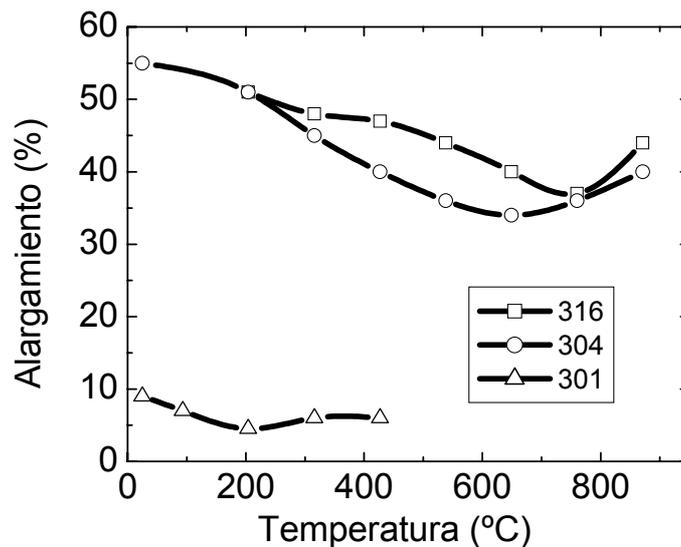


**Figura 1.12:** Evolución del límite elástico al 0,2% en función de la temperatura para tres aceros inoxidables 301, 304 y 316 [AK Steel, 1999].



**Figura 1.13:** Evolución de las solicitaciones a la rotura en función de la temperatura para tres aceros inoxidables 301, 304 y 316 [AK Steel, 1999].

La figura (1.13) muestra la diferencia entre un acero inoxidable cromo-manganeso-níquel 301 y otros dos aceros inoxidables cromo-níquel *AISI 304* y *AISI 316*. Los aceros de la primera categoría presentan una alta tensión de rotura en un rango de temperatura de 0°C hasta 850°C, mientras los aceros inoxidables *AISI 304* y *AISI 316* tienen un comportamiento similar entre sí y valores claramente inferiores al acero *AISI 301*. Sin embargo, los primeros aceros muestran mejor respuesta al alargamiento como muestra la figura (1.14).



**Figura 1.14:** Alargamiento de tres aceros inoxidables 301, 304 y 316 en función de la temperatura [AK Steel, 1999].

