

Resistencia a la corrosión marina en aceros austeníticos tipo fermanal (15,8Mn – 6,45Al – 5,56Cr – 0,358C)

William Aperador Chaparro^{1*} Alejandro Vargas Uscátegui² Jorge Hernando Bautista Ruiz³

Recibido:
Junio 23 de 2011

Aceptado:
Noviembre 30 de 2011

Resumen

En vista del enorme potencial que ofrecen las aleaciones Fe-Mn-Al como resistentes a la corrosión y similares a los aceros inoxidable de la familia Fe-Ni-Cr, se planteó evaluar los procesos corrosivos de la aleación 15,8Mn – 6,45Al – 5,56Cr – 0,358C (AF) y un acero inoxidable AISI 316 (AI), sometidos a condiciones de ambiente marino. El comportamiento frente a la corrosión se estudió mediante curvas de polarización Tafel y mediante la técnica de pulso galvanostático, técnicas con las cuales se obtuvieron los valores de densidad de corriente de corrosión de 1,7 y 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y velocidad de corrosión de 0,54 y 0,04 mpy para los aceros fermanal e inoxidable respectivamente. Para la simulación del ambiente marino se empleó una solución al 3,5%wt. de NaCl en un medio no aireado.

Palabras Clave: aleaciones Fe-Mn-Al, corrosión marina, curvas de polarización Tafel, técnica de pulso galvanostático.

Abstract

Given the huge potential that the Fe-Mn-Al alloys shows in the use of corrosion resistant alloys that are similar to the family of stainless steels Fe-Cr-Ni it has been proposed the study of marine corrosion of the alloy 22,6Mn – 6,3Al – 3,1Cr – 0,675C (AF) and a stainless steel AISI 316 (AI). The study of the corrosion behavior was conducted through the use of Tafel Polarization Curves and Galvanostatic Pulse Technique, obtaining the values of corrosion current density of 1,7 and 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and the corrosion rate of 0,54 and 0,04 mpy for fermalloy steel and stainless steel, respectively. The simulation of the marine environment was achieved using a solution of 3,5% wt. of NaCl non-aerated.

Keywords: Fe-Mn-Al Alloys, Marine Corrosion, Tafel Polarization Curves, Galvanostatic Pulse Technique.

¹Doctor en Ingeniería de los Materiales
Universidad Militar Nueva Granada,
Ingeniería Mecatrónica, Bogotá D.C,
Colombia.

²Estudiante de Doctorado en Ingeniería
de los Materiales
Departamento de Ciencia de los
Materiales, Universidad de Chile.
Santiago, Chile.

³Magister en Metalurgia y Ciencia de los
Materiales
Grupo de Investigación en Tecnología
Cerámica, Departamento de Física,
Universidad Francisco de Paula
Santander, San José de Cúcuta.
*E-mail: g.ing.materiales@gmail.com

Introducción

Desde el siglo pasado se han estudiado las aleaciones Fe-Mn-Al buscando mejorar sus propiedades mecánicas para posibles aplicaciones tecnológicas, debido a su ductilidad, a sus propiedades magnéticas y anticorrosivas [1]. En el mundo, la dinámica de investigación y desarrollo al respecto se ha enfocado en desarrollar aleaciones inoxidables con buenas propiedades tanto mecánicas como magnéticas, resistentes a la corrosión, en las que aleantes como el Cr y el Ni han sido reemplazados por el Al y el Mn respectivamente. Es así como aleaciones del sistema austenítico tipo “fermanal” (Fe-Mn-Al) han sido utilizadas en la industria porque además de las propiedades mencionadas, son livianas y tienen un bajo costo [2, 3]. Las aleaciones Fe-Mn-Al han despertado un enorme interés principalmente desde el punto de vista tecnológico, porque presentan grandes similitudes con los aceros inoxidables convencionales, los cuales son producidos con base en la aleación ternaria Fe-Ni-Cr. En estos aceros, el Cr estabiliza la fase BCC o ferrítica y le da el carácter inoxidable al producir una capa superficial muy fina de óxido de Cr que protege el acero de futura oxidación, ya que es una película pasivante [4]. Este mismo papel lo desempeña el Al en las diferentes aleaciones. El Ni estabiliza la fase FCC o austenítica, la cual tiene las mejores propiedades mecánicas. La misma función la cumple el Mn en diferentes aleaciones [5]. Una ventaja de los aceros con base en Fe-Mn-Al, llamados aceros Fermanal, con relación a los aceros convencionales es que tienen menor costo y peso, además de presentar excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la oxidación [6]. Este tipo de características hace que estos aceros sean aptos para diversas aplicaciones, desde biomédicas hasta en el manejo de sustancias a temperaturas criogénicas [7].

La investigación sobre el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones incluye el estudio sobre ambientes con NaCl a alta temperatura, donde es posible observar

mecanismos de oxiclорinación, propios de la industria de incineradores y manejo de residuos sólidos domiciliarios; en estos casos se ha observado que las aleaciones típicas Fe- 30,1Mn- 6,93Al- 0,86C dopados con 3,04Cr son fuerte competencia de los aceros inoxidables, ya que estos presentan volatilización del Cr a través de cromatos de cloro y sodio, mientras que el fermanal presentan una capa aislante de Al_2O_3 en las zonas más externas con presencia de Cr_2O_3 en las zonas más internas de la superficie, lo cual se demostró al someter a ensayo aleaciones con mayor contenido de Al [8].

Sin embargo, a pesar del desarrollo de tan importantes investigaciones aún no se cuenta con la información suficiente en la literatura que incluya los mecanismos de corrosión y su comportamiento en diferentes medios agresivos de esta serie de aleaciones, mientras que sí se ha probado ampliamente en condiciones de corrosión bajo tensión y oxidación a alta temperatura [2,7].

La combinación C-Mn tiene por objeto extender y estabilizar la región gama en el hierro, reteniendo la estructura FCC, esencial para altas temperaturas. Por otro lado, el aluminio parece desempeñar un papel determinante respecto a la resistencia a la corrosión, promoviendo óxidos superficiales [9]. Es necesario tener en cuenta que la proporción de ambos elementos de aleación determina la composición de fases del material, de tal forma que para obtener una estructura austenítica las composiciones deben encontrarse en el siguiente rango: Mn: 29-30%; Al: 6,5-8%; C>0,65% y debe realizarse un solubilizado entre 1000 y 1100°C y posterior temple para obtener una estructura monofásica austenítica, libre de cualquier precipitado [10].

En el desarrollo del presente trabajo de investigación se estudió el comportamiento a la corrosión en medio marino simulado de la aleación Fe-Mn-Al (Fermanal), frente al comportamiento de un acero inoxidable comercial AISI 316. Para tal efecto se hace uso

de técnicas electroquímicas convencionales, como las curvas de polarización Tafel, y la implementación de la técnica de Pulso Galvanostático.

Procedimiento experimental

Materiales

En el presente trabajo de investigación se emplearon dos aceros austeníticos, uno de la familia Fe-Mn-Al (AF) y otro comercial de la familia Fe-Cr-Ni AISI 316 (AI), cuyas composiciones químicas se presentan en la tabla 1.

Las muestras AF fueron preparadas a partir de materiales de alta pureza en un horno de inducción; se forjaron a 1100 °C, luego se homogenizaron a 1100 °C durante 11 horas y posteriormente se laminaron hasta 2,5 mm de espesor. Las probetas de las diferentes aleaciones se cortaron con el tamaño de trabajo mediante máquina de corte y posteriormente recocido a 1100 °C durante una hora en un horno tubular con un flujo de argón y temple a temperatura ambiente. Por último, mediante un baño de acetona y ultrasonido se limpiaron y finalmente se secaron al aire.

Tabla 1. Composición química nominal (% en peso) de los aceros AF y AI.

Elemento	AF	AI
Al	6,45	--
Mn	15,8	2,0
C	0,36	0,08
Cr	5,56	17,0
Si	--	1,0
Mo	--	2,50
Ni	--	12,0
Fe	Balance	Balance

Las muestras para los ensayos electroquímicos fueron mecanizadas con un diámetro de 14 mm y un espesor de 2,5 mm. El acero AI se analizó bajo condiciones comerciales de entrega, mientras que el acero AF fue analizado en una condición de tratamiento térmico de envejecimiento, consistente en solubilización a 1100 °C por dos horas, seguido de un tratamiento de envejecimiento convencional a 550 °C por 16 horas, el cuál proporciona el pico más alto de propiedades mecánicas [12].

Ensayos electroquímicos

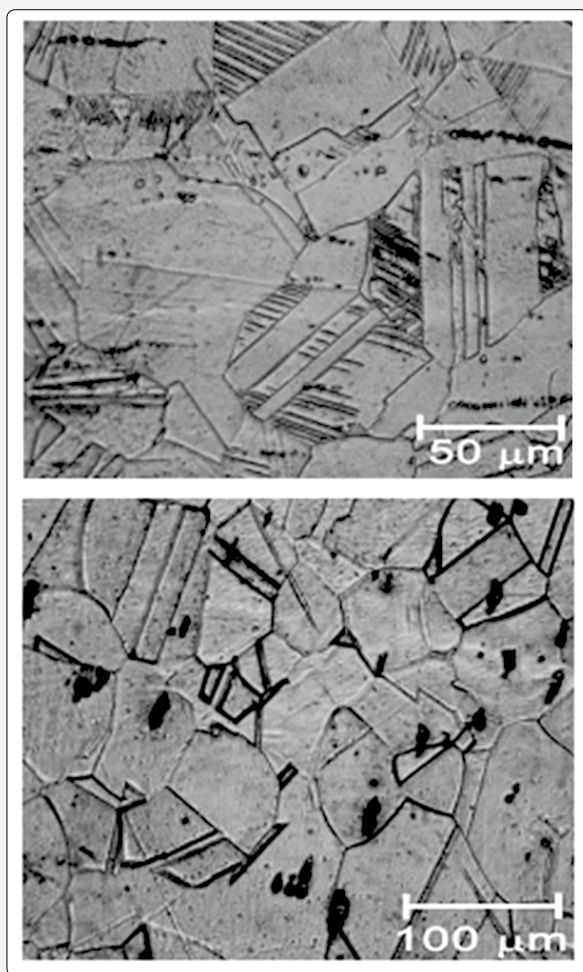
Con el objetivo de proporcionar una superficie con excelente acabado superficial que minimice las posibilidades de corrosión localizadas durante el ensayo, las muestras fueron sometidas a un proceso de pulido tipo espejo con papel abrasivo de tamaño creciente de SiC, desde número 100 hasta 1200, y finalmente con suspensiones de alúmina (Al_2O_3) de 1 y 0,05 μm en disco giratorio. De igual forma, las aleaciones fueron sometidas a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona y secadas antes de su uso.

La caracterización electroquímica se desarrolló a temperatura ambiente en un equipo Gamry modelo PCI-4 mediante las técnicas de curvas de polarización Tafel y pulso galvanostático. Se empleó una celda compuesta por el electrodo de trabajo (muestra a analizar) con un área expuesta de 1 cm², un electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE) y como contraelectrodo de platino en una solución de NaCl al 3,5% wt. (pH = 7,8) preparada con agua destilada; se eligió esta solución debido a que simula una solución marina además corroe metales activos formando los cloruros sobre el metal. Las mediciones de pulso galvanostático (GPT) se desarrollaron con la aplicación de corriente en el rango de 10 a 100 mA durante 10000ms. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 1 mV/s en un rango de voltajes -200 mV hasta +1,2 V vs. E_{corr} [14].

Resultados y discusión

La microestructura, estudiada antes de los respectivos análisis de corrosión y mostrada en la figura 1, está compuesta básicamente de granos poligonales maclados de austenita en ambos aceros, AF y AI. El acero AF muestra además la presencia de una segunda fase, ferrita en borde de grano en un porcentaje bajo.

Figura 1. Micrografías ópticas de las aleaciones a) AI y b) AF. Ataque con Agua Regia (1 HCl : 3 HNO₃).



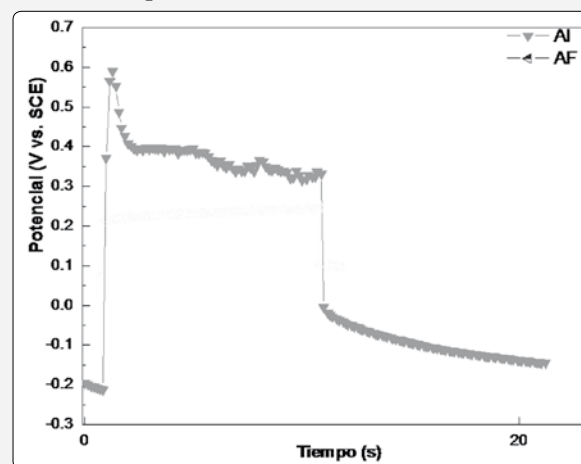
La Técnica de Pulso Galvanostático (GPT) fue implementada para aplicaciones de campo en el año 1988, para superar los problemas que se presentaban en la interpretación del riesgo de corrosión en estructuras de concreto reforzado. Desde la aprobación de esta técnica, los trabajos desarrollados, se han conducido

para estimar los parámetros electroquímicos: resistencia del concreto, capacitancia de la doble capa, y la velocidad de corrosión del acero en estructuras de concreto reforzado [12,13].

La figura 2 corresponde a los gráficos de potencial vs. tiempo, obtenidos a partir de GPT de los aceros AI y AF en medio marino no aireado. Se observa mayor actividad de las muestras de acero AF frente a las muestras AI.

La relativa alta resistencia a la polarización obtenida en ambos casos se atribuye a las propiedades inherentes del electrolito, como: la movilidad iónica, el potencial de hidrógeno y la presencia de especies depolarizantes; en cuyo caso se atribuye al medio salino el aporte de especies depolarizantes (ión Cl⁻).

Figura 2. Gráficos potencial vs. tiempo obtenidos por GPT en 3,5% wt. NaCl.



La variación de la Resistencia a la Polarización (Rp) en términos de la velocidad de corrosión en la evaluación mediante la técnica de pulso galvanostático (GPT) se observa en la figura 3. Los valores obtenidos por esta técnica implican un mayor avance del fenómeno corrosivo para muestras de acero AF en comparación con las muestra de acero AI. No obstante, es posible aseverar que conforme se aumente el tiempo de exposición del material en el medio se presentará consumo continuo de ambos materiales con la formación de un óxido estable sobre la superficie [14].

Figura 3. Variación de la resistencia a la polarización en GPT en un medio 3,5% wt. NaCl.

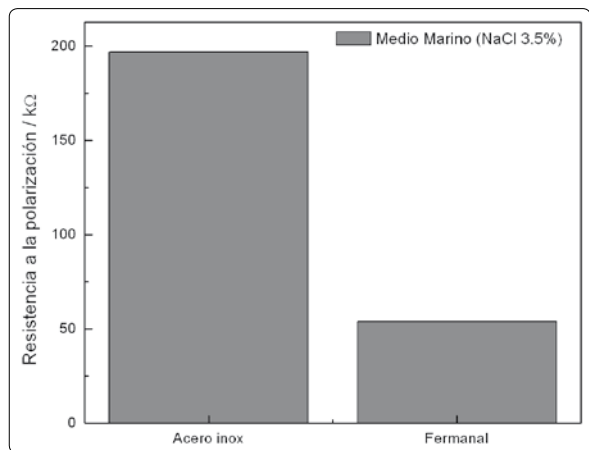
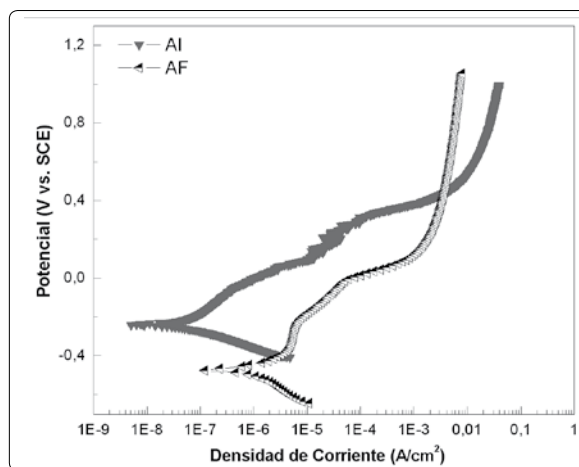
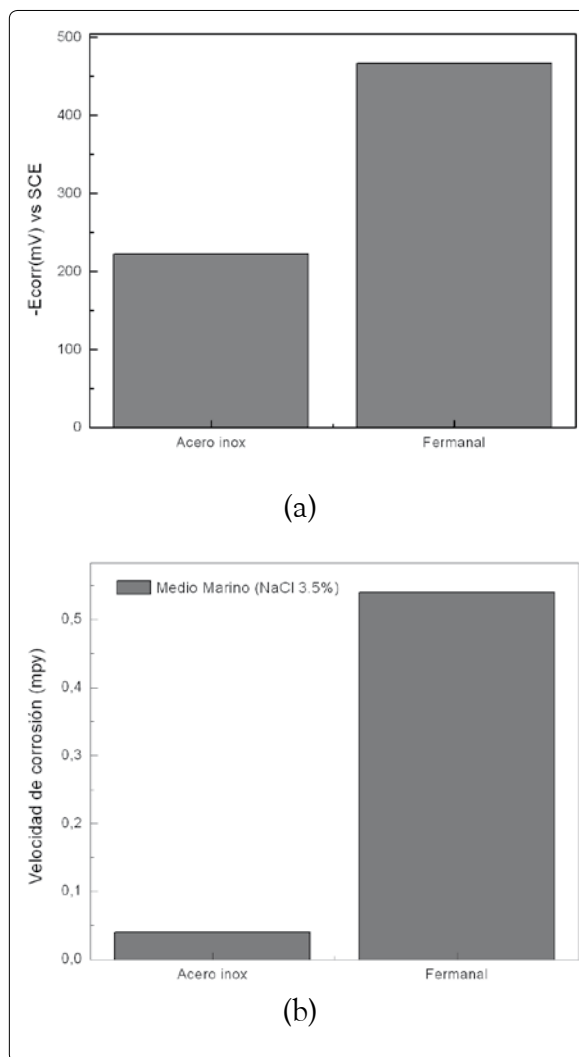


Figura 4. Curvas de polarización Tafel en un medio marino simulado.



Es posible observar, en la figura 4, el comportamiento catódico-anódico de las muestras de acero estudiadas mediante curvas de Polarización Tafel. En ambos tipos de aceros se nota la existencia de una zona catódica, proceso gobernado por una cinética de transferencia de carga. En la zona anódica el proceso parece estar más influenciado por una cinética de transferencia de masa en el acero AF con respecto a las muestra de acero AI. El efecto del medio marino sobre el acero AI es notorio en cuanto a la pasivación inestable se refiere porque el material no logra alcanzar una zona con densidad de corriente constante, mientras el acero AF alcanza dicha densidad constante pero a un valor muy cercano a la densidad de corriente crítica indicando la existencia de una capa protectora relativamente débil sobre la superficie del metal. En cuanto al punto de intersección de las ramas anódica y catódica, se observa que los valores de E_{corr} presentados en los dos tipo de aceros son comparables, mientras que los valores de I_{corr} son muy diferentes entre si. Los valores de potencial de corrosión y velocidad de corrosión mostrados en la figura 5 (a) y (b), respectivamente.

Figura 5. Variación en Tafel de a) potencial de corrosión y b) velocidad de corrosión en condiciones estáticas.



Es posible concluir parcialmente que el bajo desempeño de los aceros AF, puede atribuirse a la composición de aleantes diferentes al Cr y Ni, es decir a componentes con Al y Mo.

Conclusiones

Debido a la existencia de una estructura en forma mayoritaria del tipo austenita en el acero AF, la presencia de una segunda fase, ferrita en borde de grano en baja proporción, afecta negativamente el comportamiento de este acero frente al acero AI dada la formación de micropares galvánicos sobre la superficie de los aceros, aumentando la tendencia al picado.

El comportamiento electroquímico del acero AI es notablemente superior en términos de la baja actividad termodinámica y la baja cinética de deterioro, es importante notar como el acero fermanal es comparable a este material en términos del potencial de corrosión al analizar los datos de GPT.

Es necesario notar que el acero AF muestra una zona de pasivación relativamente estable a diferencia del acero AI que muestra cambios en la densidad de corriente para un mismo potencial lo cuál ofrece un indicio de la presencia de fenómenos de corrosión localizada.

Los efectos sobre la microestructura del tratamiento térmico sobre el acero AF tienen una gran incidencia en su comportamiento electroquímico al punto que las diferencias en el potencial y densidad de corriente de corrosión son notorias con respecto al acero AI.

Dado el corto tiempo de valoración de la técnica GPT (22 s Aproximadamente), es necesario continuar con su implementación en este tipo de sistemas contrastando los resultados con respecto a técnicas como Curvas de Polarización Tafel.

Referencias bibliográficas

[1] Muñoz, B.; Pérez, G. "Análisis Comparativo De Las Propiedades Estructurales De Las Aleaciones Fe-

Mn-Al-C-Cu". Revista de la Sociedad Colombiana de Física (2005).

[2] Rodríguez, R. "Construcción de un Transductor de Velocidad y su Aplicación al Estudio de la Serie de Aleaciones Fe0,70Mn0,3-qAlq donde $0,025 < q < 0,125$ ". Facultad de Ciencias, Departamento de Física. Universidad del Valle, Cali (1997).

[3] Mina, E.; Prieto, H.; Aguilar, Y.; Rodríguez, V.; Morales, G.; Pérez, G. "Análisis Estructural de los Aceros Austeníticos Fe-Mn-Al-C". Informetal, ISSN 0122-1299. Año XVI, N. 45 (1995).

[4] Dunning J.S., Alman D. E. En: 17th Annual Conference on Fossil Energy Materials, Baltimore, MD, April 22-24, 2003, U.S. DOE, National Energy Technology Laboratory

[5] Lins V. F., Freitas M. A., Paula e Silva E. M. "Corrosion resistance study of Fe-Mn-Al-C alloys using immersion and potentiostatic tests" Applied Surface Science. 2005; 250 (1-4): 124-134.

[6] Pérez Alcázar G. A. "Propiedades estructurales y magnéticas de aceros Fe-Mn-Al, "Fermanal"" Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2004; 28(107): 265-274.

[7] Zhang Y. S., Lu X., Tian X., Qin Z. "Compositional dependence of the Néel transition, structural stability, magnetic properties and electrical resistivity in Fe-Mn-Al-Cr-Si alloys" Materials Science and Engineering. 2002; 334 (1-2): 19-27.

[8] Wang C.J., Chang Y.C. "NaCl-induced hot corrosion of Fe-Mn-Al-C alloys" Materials Chemistry and Physics. 2002; 76 (2): 151-161.

[9] Mina, E.; Prieto, H.; Aguilar, Y.; Rodríguez, V.; Morales, G.; Pérez, G.

“Análisis Estructural de los Aceros Austeníticos Fé-Mn-Al-C”. Informetal, ISSN 0122-1299. Año XVI, N. 45 (1995)..

- [10] E. MINA, HIDALGO PRIETO, YESID AGUILAR, VÍCTOR F. RODRÍGUEZ, G. MORALES, G. A. PÉREZ ALCÁZAR. “Análisis Estructural De Las Aceros Austeníticos Fe-Mn-Al-C.” Informetal. Año XVI N. 45 Oct-Nov 1995.
- [11] Quingshene R. “Ternary Alloys”. G. Pezow and G. Effenberg, Eds, pp. 250-64. 1988
- [12] Alvarez, M., Aperador, W., Fernandez, O., Ortiz, C., Vera, E., Mejia DE Gutierrez, R. “Desarrollo de la Técnica de Pulso Galvanostático para Medición de Corrosión sobre la Interfase Concreto-Acero” *Sciencia et Technica*, No. 36. Septiembre de 2007. pp. 579 - 584
- [13] Fernandez, O., Alvarez, M., Mora, M., Aperador, W., Ortiz, C., Vera, E., “Implementación de las Técnicas de Pulso Galvanostático (Galvapulse) y Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM) para Evaluar Corrosión en Sistemas Pasivos” En el marco de IX Congreso Nacional en Corrosión y Protección. Barranquilla, Mayo de 2007. Colombia.
- [14] Vargas A, Aperador W, Ortiz C, Betancur J, Wang C., “Estudio de la corrosión en ambiente marino de aleaciones del sistema fermanal mediante técnicas electroquímicas” Suplemento de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009; S1 (1): 251-257.