

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 370 088**

⑯ Int. Cl.:
C23C 22/50 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23C 22/74 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑯ Número de solicitud europea: **08715970 .3**
⑯ Fecha de presentación: **22.02.2008**
⑯ Número de publicación de la solicitud: **2147131**
⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

⑭ Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PASIVACIÓN TERMOQUÍMICA DE ACERO INOXIDABLE.**

⑯ Prioridad:
05.03.2007 DE 102007010538

⑯ Titular/es:
POLIGRAT GMBH
VALENTIN-LINHOF-STRASSE 19
81829 MÜNCHEN, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.12.2011

⑯ Inventor/es:
BÖHME, Olaf y
PIESSLINGER-SCHWEIGER, Siegfried

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.12.2011

⑯ Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 370 088 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la pasivación termoquímica de acero inoxidable.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de un nuevo tipo para la pasivación de superficies de acero inoxidable, que da lugar a una mejora en la resistencia a la corrosión de las superficies tratadas, y puede aumentar la resistencia de estas superficies contra decoloraciones térmicas. El procedimiento consiste en un tratamiento químico con una solución acuosa, la cual comprende agentes complejantes, un lavado y un tratamiento térmico 10 siguiente en una atmósfera gaseosa que contiene oxígeno.

10 **Estado de la técnica**

15 El acero anticorrosivo, el cual se denomina con frecuencia también como acero inoxidable, es una aleación de hierro la cual puede contener, además de hierro, una serie de otros elementos tales como cromo, níquel, molibdeno, cobre y otros. Un componente esencial de las aleaciones de acero inoxidable, cuyo tratamiento es el objeto de la presente invención, es el elemento cromo, el cual está presente en una concentración mínima de aproximadamente el 13% en peso, con el fin de asegurar la elevada resistencia a la corrosión del acero. El cromo, que está presente en la aleación, reacciona al mismo tiempo en la superficie con oxígeno del entorno y forma una capa de oxidación en la superficie del material de trabajo. A partir de un contenido en cromo de aproximadamente el 13% en peso de la aleación de la pieza correspondiente el óxido de cromo que se forma puede formar de manera fiable una capa densa en la superficie y protege por consiguiente la pieza de la corrosión. Esta capa de protección se denomina también como capa pasiva.

20 Una capa pasiva de este tipo tiene, por regla general, un espesor de 10 capas de moléculas y contiene, además de óxido de cromo, sobre todo óxido de hierro con una concentración de 10-55% en peso. Cuanto menor es la porción de óxido de hierro en la capa pasiva tanto mayor es la resistencia química de la superficie. En tanto en cuanto no se haya dicho otra cosa, los valores porcentuales indicados, en este caso, se refieren, en cada caso, al peso total de las composiciones correspondientes del acero inoxidable, las soluciones, etc.

25 30 La resistencia a la corrosión de la pieza depende del contenido en cromo y de otros elementos de la aleación tales como, por ejemplo, el níquel y el molibdeno. Estos otros elementos de la aleación se añaden a la aleación de acero inoxidable para continuar mejorando la resistencia a la corrosión, si la adición únicamente de cromo no está en disposición de conferir a la pieza el grado de resistencia a la corrosión deseado u otras características. Estos 35 elementos adicionales, que mejoran la resistencia a la corrosión, son sin embargo costosos y aumentan, por consiguiente, los costes de fabricación del acero inoxidable en una proporción que no es insignificante.

40 Una utilización alternativa de estos elementos adicionales costosos consiste en la formación de una capa pasiva los más libres de defectos y densa sobre la superficie de la pieza de acero inoxidable, la cual presenta una relación lo mayor posible entre el cromo y el hierro en la capa pasiva. Una capa pasiva libre de defectos y densa de este tipo está asimismo en disposición de aumentar de forma clara la resistencia a la corrosión de la pieza. Con el fin de favorecer una rápida formación de una capa pasiva libre de defectos y densa de este tipo, se utilizan usualmente "procedimientos de pasivación", es decir que las superficies de las piezas de acero inoxidable son tratadas con medios oxidantes. Al mismo tiempo, es usual un tratamiento con ácido nítrico diluido o con peróxido de hidrógeno o ácido fosfórico, el cual se lleva a cabo con frecuencia tras un decapado de la superficie. La patente US nº 5.354.383 45 A da a conocer un procedimiento de pasivación para acero inoxidable sin ácido nítrico, sino con H_2SO_4 , HF y H_2O_2 .

50 Otra medida conocida para el aumento de la resistencia a la corrosión es el aumento de la relación entre el cromo y el hierro en la capa pasiva. Para ello, es adecuado el tratamiento de la superficie con sustancias las cuales tienen una elevada afinidad con el hierro y están, por consiguiente, en disposición de desprender de manera selectiva iones hierro de la capa pasiva y ligarlos. Con frecuencia, se utilizan para ello soluciones acuosas de agentes complejantes y/o quelantes tales como, por ejemplo, el ácido cítrico, los cuales pueden aumentar la relación cromo/hierro en superficies de acero inoxidable laminadas al blanco o pulidas desde un valor de 0,8 a 1,2 antes del tratamiento hasta un valor de 3,0 a 5,0 después de tratamiento. Este contenido aumentado en óxido de cromo da lugar a una resistencia a la corrosión correspondientemente mejorada de la pieza.

55 60 Con estas medidas conocidas, descritas en la presente memoria, se pueden conseguir mejoras de la resistencia a la corrosión de piezas de acero inoxidable, medidas sobre la base del potencia de corrosión por picaduras de estas piezas, desde +100 mV hasta, en el mejor de los casos, +400 mV en comparación con el estado de partida, dependiendo de la composición y de la calidad de la superficie del acero inoxidable tratado, así como del procedimiento de pasivación utilizado.

65 Además de la resistencia a la corrosión es importante con frecuencia, para la utilización de acero inoxidable, también la resistencia a la temperatura. Si el acero inoxidable es calentado en el aire por encima de una temperatura crítica, la superficie empieza a decolorarse. Esta decoloración se inicia, por regla general, son un color amarillo pajizo, el cual a temperaturas superiores puede pasar a tonos de colores marrones y azules. La causa de estas decoloraciones, las cuales se designan también como colores de revenido, son interferencias de luz en una capa de

óxido con un espesor que va en aumento. La temperatura crítica, a la cual se inicia la decoloración, depende de la aleación correspondiente, de la trabazón cristalina y de la calidad de la superficie de la pieza de acero inoxidable. Está, con frecuencia, en el intervalo de aproximadamente 160 hasta 180°C y es tanto mayor cuanto mayor es la resistencia a la corrosión del acero inoxidable.

5 Estas capas de óxido generadas térmicamente no son solo poco bonitas, sino que presentan también, comparadas con las capas pasivas auténticas, como se han descrito aquí con anterioridad, una capacidad de resistencia química notablemente menor. Las capas de óxido generadas térmicamente de este tipo reducen la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en una medida notable, debido a que o bien impiden la formación de capas pasivas auténtica o desplaza, a temperaturas más altas, las capas pasivas existentes.

10 Por ello, es muy importante limpiar las superficies de acero inoxidable, antes de su utilización, de eventuales capas de óxido generadas térmicamente existentes e impedir, durante la utilización, la formación de capas de óxido generadas térmicamente de este tipo.

15 15 La retirada de capas de óxido generadas térmicamente, como los colores de revenido o escamas descritos más arriba, tiene lugar en la práctica o bien mecánicamente, mediante chorreo, pulido o cepillados de la superficie, o químicamente, mediante decapado o pulido electrolítico. En el estado de la técnica actual no se conoce, sin embargo, ningún procedimiento que mejore la capacidad de resistencia de las superficies de acero inoxidable frente a decoloraciones térmicas, es decir frente a la formación de capas de óxido formadas térmicamente de este tipo.

20 20 El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento para la pasivación de superficies de acero inoxidable el cual, en comparación con los procedimientos de pasivación conocidos según el estado de la técnica, de lugar a un claro incremento del potencial de corrosión medido como potencial de corrosión por picaduras según DIN 50900. El incremento del potencial de corrosión, el cual se puede conseguir mediante el procedimiento descrito en la presente memoria, está en el intervalo de +500 mV hasta +850 mV con respecto al estado de partida. Con ello es posible en muchos casos utilizar, en lugar de materiales de trabajo costosos que contienen molibdeno o cobre, calidad de acero inoxidable más económica, las cuales poseen la resistencia a la corrosión exigida, gracias a su pasivación de acuerdo con el procedimiento de la presente invención

30 **Descripción de las figuras**

35 La figura 1 muestra el potencial de corrosión por picaduras de acero inoxidable de calidad 1.4301 no tratado y tratado químicamente después de en cada caso 30 minutos de tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

35 La figura 2 muestra el potencial de corrosión por picaduras de acero inoxidable de calidad 1.4016 no tratado y tratado químicamente después de en cada caso 30 minutos de tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

40 La figura 3 muestra el potencial de corrosión por picaduras de acero inoxidable de calidad 1.4301 durante el desarrollo temporal de un tratamiento térmico a 140°C.

40 La figura 4 muestra el potencial de corrosión por picaduras de acero inoxidable de calidad 1.4016 durante el desarrollo temporal de un tratamiento térmico a 140°C.

45 **Descripción de la invención**

50 Sorprendentemente, se demuestra que mediante el tratamiento térmico de la superficies en una atmósfera que contiene oxígeno la resistencia a la corrosión de la superficie de acero inoxidable, tanto de piezas de acero inoxidable con estructura ferrítica como también en aquellas que la tienen austenítica, puede mejorar notablemente. Este tratamiento térmico en una atmósfera que contiene oxígeno de designa en lo que viene a continuación, con frecuencia, también como tratamiento térmico. Para ello, la pieza de acero inoxidable es calentada, durante un determinado intervalo de tiempo, hasta una temperatura de por lo menos 80°C. El límite superior de la temperatura que hay que utilizar viene dado por la temperatura a la cual se inicia una decoloración, condicionada térmicamente, de la superficie de acero inoxidable y es diferente dependiendo de la calidad del acero inoxidable. Si se rebasa este límite superior del intervalo de temperatura y se alcanza, por consiguiente, un intervalo de temperatura en el cual se produce una decoloración térmica del acero inoxidable, la resistencia a la corrosión de la pieza tratada vuelve a descender. Con un tratamiento térmico adecuado se puede aumentar el potencial de corrosión por picaduras según DIN 50900, con frecuencia en aproximadamente +100 a +150 mV e incluso en hasta aproximadamente +200 mV y más.

60 60 Asimismo, resultó sorprendente que un tratamiento previo de las superficies de acero inoxidable antes de este tratamiento térmico con una solución acuosa de pasivación optimizada pueda conducir a un aumento adicional, parcialmente drástico, de potencial de corrosión por picaduras. Este tratamiento previo en una solución acuosa de pasivación se denominan a continuación, con frecuencia, tratamiento químico. Así, se consiguió, en ensayos con aceros inoxidables de calidad 1.4016 (18% de cromo, trabazón cristalina ferrítica) y posterior tratamiento térmico, un incremento del potencial de corrosión por picaduras de +500 hasta +550 mV frente al estado de partida. En ensayos

con aceros inoxidables de calidad 1.4301 (18% de cromo, 8% de níquel, trabazón cristalina austenítica) y posterior tratamiento térmico, se pudo conseguir incluso un incremento del potencial de corrosión por picaduras de aproximadamente +850 mV y más en comparación con el estado de partida. Este aumento de resistencia a la corrosión puede estar por consiguiente, incluso por encima de los valores que resultan de la suma de los incrementos del potencial de corrosión por picaduras de los tratamientos individuales correspondientes, de manera que se puede observar evidentemente un efecto sinérgico de los tratamientos químicos y térmicos.

La presente invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la pasivación de acero inoxidable, siendo el acero sometido en primer lugar a un tratamiento químico con una solución acuosa, a continuación a un lavado con agua y llevándose a cabo después un tratamiento térmico. La solución acuosa utilizada durante el tratamiento químico comprende por lo menos una combinación de agentes complejantes y un oxidante. La combinación de agentes complejantes consiste en compuestos tales que son capaces, de forma conocida, de formar complejos con iones de hierro en solución acuosa. La invención se basa en especial en la observación de que se consigue primero, con una combinación de agentes complejantes, un efecto de pasivación, que cumple los objetivos según la invención. Como agentes complejantes se utilizan en especial ácidos orgánicos hidroxí, ácidos fosfónicos así como ácidos nitrosilsulfúricos orgánicos.

Como agentes complejantes se utilizan agentes complejantes de varios dientes. Estos agentes complejantes de varios dientes forman complejos quelados con iones hierro y contribuyen por ello a continuar aumentando la relación entre el óxido de cromo y el óxido de hierro en la capa pasiva.

Ejemplos de agentes complejantes adecuados comprenden, por ejemplo, ácidos hidrocarboxílicos, los cuales presentan 2 ó 3 grupos hidroxilo y 2 ó 3 grupos carboxilo o sus sales. Un ejemplo especialmente adecuado de un ácido hidroxicarboxílico es el ácido cítrico. Otro agentes complejante adecuado es un ácido difosfónico con la estructura general con la estructura general $R''[-PO(OH)_{2}]_2$, siendo R'' un resto divalente alquil, hidroxialquil o aminoalquil. En lugar de o además de estos ácidos difosfónicos se pueden utilizar también una o varias sales de estos ácidos difosfónicos. Un ejemplo especialmente preferido de un ácido de este tipo es ácido hidroxietidendifosfónico (HEDP) o sus sales. Otros agentes complejantes adecuados pertenecen a la clase de ácidos nitrosilsulfúricos, es decir ácido nitroalquilsulfónico o nitroarilsulfónico o su(s) sal(es). Un ácido nitroarilsulfónico preferido es el ácido metanitrobenzolsulfónico. En el caso de los restos alquil o aril, sustituidos o no sustituidos, mencionados en la presente memoria, es necesario tener en cuenta que el ácido o la sal deben tener una solubilidad suficiente en solución acuosa. Por este motivo, se prefiere que las cadenas de carbono, ya sean lineales, ramificadas o en anillo o aromáticas, no comprendan más de aproximadamente 12 átomos de carbono, en especial no más de 10 átomos de carbono y, de la forma más preferida, no más de 6 átomos de carbono.

Otro componente esencial de la solución acuosa durante el tratamiento químico es un oxidante. Este oxidante debe ser suficiente para garantizar en la solución un potencial normal de por lo menos +300 mV. Los oxidantes adecuados comprenden, por ejemplo, nitratos, compuestos peroxo, yodatos y compuestos Cer(IV) en forma de los ácidos correspondientes o de las sales solubles en agua correspondientes. Ejemplos de compuestos peroxo son peróxidos, persulfatos, perboratos o también percarboxilatos como, por ejemplo, peracetato. Estos oxidantes se pueden utilizar solos o en forma de mezclas.

El concepto "acero inoxidable", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a aleaciones de hierro las cuales presentan un contenido de por lo menos el 13% en cromo. En la aleación, pueden estar contenidos otros elementos los cuales mejoran la resistencia a la corrosión.

El tratamiento químico según la invención no debe utilizarse con un procedimiento de decapado usual, en el cual se retira de manera selectiva metal de la superficie de una pieza metálica (comp. los documentos DE 92 14 890 U1, EP 0 596 273 A y WO 88/00252 A1). Los inventores de la presente solicitud sospechan que la acción especial del procedimiento según la invención se debe a que no se genera en primer lugar una capa pasiva sino se modifica una capa pasiva ya existente en cuanto a su composición y estructura mediante la secuencia de etapas del procedimiento según la invención. Esta es sin embargo una concepción más bien teórica, la cual no debe entenderse a título limitativo del presente procedimiento.

Las soluciones acuosas pueden comprender además uno o varios agentes humectantes, los cuales disminuyen la tensión superficial de la solución acuosa. Ejemplos de agentes humectantes son, por ejemplo, los agentes complejantes descritos con anterioridad, ácidos nitroaril o nitroalquilsulfónico, o también alquilglicoles con la estructura general $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$, siendo R hidrógeno o un resto alquilo con 1, 2 ó 3 átomos de carbono y siendo n preferentemente un número entero comprendido entre 1 y 5, por ejemplo 2 ó 3; u otros agentes humectadores.

Un ejemplo especialmente adecuado de solución acuosa, como la que se puede utilizar en la primera etapa del tratamiento según la presente invención, comprende la siguiente composición:

- de un 0,5 a un 10% en peso, en especial de un 3,0 a un 5,0% en peso, de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico con grupos 2-3 hidroxilo y 2-3 carboxilo o su(s) sal(es),

- de un 0,5 a un 5,0% en peso de por lo menos un ácido difosfónico con la estructura general $R''[-PO(OH)2]2$ ó su(s) sal(es), donde R'' es un resto divalente alquil, hidroxialquil o aminoalquil,
- 5 - de un 0,1 a un 5,0% en peso, en especial de un 0,5 a un 3,0% en peso, de por lo menos de un ácido nitroaril o nitroalquilsulfónico o de su(s) sal(es),
- 10 - de un 0,05 a un 1,0% en peso, en especial de un 0,1 a un 0,5% en peso, de por lo menos un alquilglicol con la estructura general $H-(O-CHR-CH2)n-OH$, donde R es hidrógeno o un resto alquilo con 1-3 átomos de carbono y n es 1-5, y
- de un 0,2 a un 20% en peso, en especial de 0,5 a un 15% en peso, de un oxidante, el cual es suficiente para garantizar en la solución un potencial normal de por lo menos +300 mV,
- 15 siendo el resto de la solución agua. Los tantos por ciento indicados en la presente memoria se refieren a las sustancias puras correspondientes o a iones. Si se utilizan sales o compuestos, los cuales contienen otras sustancias, como por ejemplo contraiones, agua de cristalización, disolventes, etc., hay que ajustar porciones en peso correspondientemente mayores.
- 20 En una forma de realización especialmente preferida, dicho por lo menos un ácido hidroxicarboxílico comprende el ácido cítrico, y/o el por lo menos un ácido hidroxietidendifosfónico HEDP, y/o el por lo menos un ácido nitroarilsulfónico o nitroalquilsulfónico el ácido m-nitrobenzolsulfónico, y/o el al menos un alquilglicol, etilenglicol y/o butilglicol, así como el oxidante nitrato, peróxido, persulfato y/o iones Cer(IV), en cada caso en las relaciones de peso indicadas más arriba.
- 25 A las composiciones indicadas anteriormente, se les pueden añadir en cada caso otros agentes humectantes con una concentración comprendida entre 0,02 y 2,0% en peso, preferentemente entre 0,05 y 1,0% en peso. Además, a estas composiciones se les pueden añadir en su caso uno o varios espesantes. Estos espesantes, por ejemplo tierra de diatomeas, pueden servir para aumentar la viscosidad de la solución. El tratamiento químico en solución acuosa se lleva acabo preferentemente en un baño de inmersión de manera que se puede prescindir de espesantes de este tipo.
- 30 La solución acuosa tiene, preferentemente, un pH el cual es inferior a 7, preferentemente inferior a 4. Esto se puede conseguir gracias a que la solución acuosa contiene por lo menos un ácido. Un procedimiento preferido consiste en que por lo menos uno de los agentes complejantes y/o por lo menos uno de los oxidantes son añadidos a la solución, por lo menos parcialmente, en forma de un ácido.
- 35 La primera etapa del tratamiento según la presente invención tiene lugar, de acuerdo con una forma de realización preferida, en una solución acuosa, la cual presenta una temperatura de como máximo aproximadamente 70°C. Se prefiere asimismo, que el tratamiento tenga lugar en solución acuosa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 60°C. El tratamiento químico en solución acuosa tiene lugar preferentemente a lo largo de un intervalo de tiempo de por lo menos 60 min., por ejemplo el tratamiento químico con una solución acuosa puede tener lugar a lo largo de un intervalo de tiempo de 1-4 h.
- 40 Tras el tratamiento con una solución acuosa de pasivación, la pieza es lavada con agua, preferentemente con agua desionizada, con el fin de retirar la solución de pasivación y es, opcionalmente, secada, antes de que la pieza sea sometida al tratamiento térmico. Este lavado puede tener lugar mediante rociado o, mediante inmersión (en su caso varias veces) en un baño de inmersión o mediante combinaciones de estos procedimientos de lavado.
- 45 La etapa del tratamiento térmico tiene lugar a una temperatura de por lo menos 80°C en una atmósfera que contiene oxígeno. El tratamiento térmico tiene lugar, preferentemente, a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80°C y 280°C, en especial a una temperatura superior a 100°C y de como máximo 260°C.
- 50 La atmósfera que contiene oxígeno del tratamiento térmico puede ser aire, en la forma de realización preferida. En otras formas de realización de la presente invención, la atmósfera que contiene oxígeno es sobre todo vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y aire. Una atmósfera que contiene vapor de agua de este tipo se utiliza preferentemente a una temperatura de por lo menos 100°C.
- 55 El intervalo de temperatura óptimo para el tratamiento térmico depende esencialmente del tipo del acero inoxidable que hay que tratar. Este intervalo óptimo lo puede determinar, sin embargo, un especialista en la materia de nivel medio de forma sencillo mediante procedimientos de ensayo.
- 60 Por ejemplo, la temperatura adecuada está en el intervalo comprendido entre 100°C y 270°C, preferentemente entre 150°C y 260°C, en especial entre 220°C y 260°C, cuando el acero inoxidable es un acero austenítico, el cual presenta un contenido del 16-20% en peso de cromo y aproximadamente el 7-10% en peso de níquel, como por ejemplo el acero inoxidable de calidad 1.4301 (comp. con la figura 1).

- 5 Un acero inoxidable de calidad 1.4016 con un contenido en cromo de aprox. 16-20% en peso, el cual no presenta otros componentes de la aleación que aumenten la resistencia a la corrosión como, por ejemplo, níquel o molibdeno, es sometido con buenos resultados a un tratamiento térmico en el cual la temperatura está en el intervalo comprendido entre 100°C y 190°C, preferentemente entre 120°C y 160°C, en especial entre 130°C y 150°C (comp. con la figura 2). La expresión "esencialmente ningún" significa al mismo tiempo que los elementos en cuestión, si es que están presentes, lo están con una concentración de menos del 1% en peso, por regla general entre 0 y 0,1% en peso, en la aleación.
- 10 10 Este tratamiento térmico debería tener lugar a lo largo de un intervalo de tiempo de por lo menos 2 min. (comp. por ejemplo con la figura 3 para cero fino de calidad 1.4301). El tratamiento térmico tiene lugar, preferentemente, a lo largo de un intervalo de tiempo de 15-45 min., por ejemplo durante aproximadamente 30 min. Un tratamiento térmico excesivamente largo, por ejemplo durante varias horas, puede conducir en su caso, dependiendo de la calidad del acero inoxidable, a la que la resistencia a la corrosión de la pieza vuelva a disminuir.
- 15 15 De este modo, presenta por ejemplo un acero inoxidable de calidad 1.4016, para un calentamiento de hasta 140°C, es decir hasta la temperatura que está situada en la intervalo óptimo para el tratamiento térmico, en primer lugar un aumento rápido de potencial de corrosión por picaduras hasta valores de aproximadamente +1000 mV (comp. con la figura 4). Si una pieza de este tipo es sometida sin embargo a esta temperatura durante intervalos de tiempo más 20 prolongados, entonces desciende el potencial de corrosión por picaduras de nuevo hasta valores de aproximadamente +700 mV. Por lo tanto, para determinados tipos de acero inoxidable hay que tener cuidado de que el tratamiento térmico no se lleve a cabo durante más de aproximadamente 90 min., preferentemente durante no más de aproximadamente 60 min.
- 25 25 Otra ventaja importante del procedimiento descrito en la presente memoria radica en que no es adecuado únicamente para aumentar con claridad la resistencia a la corrosión, medida como potencial de corrosión por picaduras según DIN 50900, en comparación con el estado de partida, sino que el procedimiento es adecuado también para aumentar la resistencia de las piezas de acero inoxidable contra la térmica. Un aumento de este tipo 30 de la resistencia de las piezas de acero inoxidable o de sus superficies contra las decoloraciones térmicas durante su utilización, gracias a un procedimiento de pasivación, no se ha descrito hasta ahora y constituye otra ventaja esencial de la invención descrita aquí.
- 35 35 En el estado de la técnica se da a conocer, entre otras cosas, también un procedimiento para la limpieza y pasivación de una superficie de acero inoxidable, en el cual se aplica un ácido hidroxiacético o ácido cítrico en una solución acuosa sobre la superficie (comp. con el documento EP 0 776 256 B1). El contenido en ácido hidroxicarboxílico en este procedimiento está sin embargo claramente inferior al 3,0% en peso. También en este 40 estado de la técnica, que no menciona por lo demás el tratamiento térmico de la pieza, se trata de formar una capa pasiva sobre la superficie del material de trabajo, descomponiéndose los complejos utilizados con facilidad y siendo incorporados en la película de óxido sobre la pieza (comp. con el apartado [0032] del documento EP 0 776 256 B1 mencionado con anterioridad). Es digno de mención el documento DE 39 91 748 C2, que da a conocer, a continuación de un pulido previo electroquímico de un material de acero inoxidable, el tratamiento de la superficie pulida con un procedimiento oxidante en una atmósfera de gas a alta temperatura oxidante. La temperatura de esta etapa del procedimiento está por encima de 300°C. El procedimiento según la invención tiene lugar, usualmente, a 45 temperaturas por debajo de 300°C.
- 45 45 La invención se explica con mayor detalle en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos representan sin embargo únicamente formas de realización posibles del procedimiento de pasivación descrito en la presente memoria y no deben implicar en modo alguno una limitación a estos ejemplos.
- 50 **Ejemplos**
- Ejemplo 1: Acero inoxidable de calidad 1.4301**
- 55 55 Dos chapas de acero inoxidable (A y B) de 1,5 mm de espesor, de calidad 1.4301, con trabazón cristalina austenítica y un contenido del 18% en peso de cromo y del 8% en peso de níquel en la aleación, las cuales tenían una superficie laminada en frío y recocida brillante, fueron desengrasadas de forma alcalina en el estado original, lavadas con agua desionizada y secadas. A continuación se midió el potencial de corrosión por picaduras según DIN 50900. El potencial de corrosión por picaduras fue en ambas chapas de +550 mV en el estado de partida.
- 60 60 La chapa B fue sumergida a continuación en una solución de pasivación con la composición siguiente (en % en peso):
- 65 65 3,5% de ácido cítrico
1,9% de ácido m-nitrobenzolsulfónico
3,0% de ácido hidroxietidendifosfónico (HEDP)
0,1% de butilglicol

0,2% de agente humectante
 22,1% de nitrato de magnesio·6 H₂O
 hasta el 100%: agua desionizada

5 El tratamiento químico tuvo lugar durante 180 min., a 40°C. A continuación, se lavó la chapa con agua desionizada y se secó al aire.

Después se midió potencial de corrosión por picaduras de la chapa B obteniéndose +750 mV, un aumento de + 200 mV con respecto al estado de partida.

10 A continuación, se calentaron ambas chapas (A y b), durante 30 min., en un horno hasta 240°C. Tras el enfriamiento la chapa B tratada con la solución de pasivación no presentó variación de color, mientras que la chapa A no tratada estaba coloreada amarillo pajizo. La medición del potencial de corrosión por picaduras realizada a continuación dio los siguientes resultados:

15 Para la chapa A no tratada químicamente:

+650 mV y por consiguiente una mejora de +100 mV frente al estado de partida y un valor -100 mV más bajo en comparación con la chapa B tratada químicamente, antes de su tratamiento térmico.

20 Para la chapa B tratada químicamente:

+ 1450 mV y por consiguiente una mejora de +900 mV frente al estado de partida y de +700 mV frente al valor después de la inmersión en la solución de pasivación así como de +800 mV frente a la chapa A tratada térmicamente.

Ejemplo 2: Acero inoxidable de calidad 1.4016

30 Dos chapas de acero inoxidable (C y D) de 1,0 mm de espesor, de calidad 1.4016, con trabazón cristalina ferrítica, y el 18% en peso de cromo en la aleación, las cuales tenían una superficie laminada en frío y recocida brillante, fueron desengradas de forma alcalina, lavadas con agua desionizada y secadas al aire. A continuación, se midió según DIN 50900 el potencial de corrosión por picaduras en el estado de partida. Fue en ambas chapas C y D de +370 mV.

35 A continuación, se trató la chapa D en una solución de pasivación, cuya composición está descrita en el ejemplo 1. El tratamiento tuvo lugar, a temperatura ambiente (22°C), durante 2,5 h. A continuación la chapa fue lavada con agua desionizada, secada al aire y se midió un potencial de corrosión por picaduras de +520 mV, un aumento de +150 mV frente el potencial de partida.

40 A continuación ambas chapas C y D fueron calentadas en un horno a 140°C durante 30 min. Tras el enfriamiento ambas chapas no presentaron variación del color. Durante la determinación del potencial de corrosión por picaduras se obtuvieron los siguientes resultados:

45 Para la chapa C no tratada químicamente:

+ 570 mV y con ello un valor +200 mV más alto que el del estado de partida y un valor +50 mV mayor en comparación con la chapa D, tras su tratamiento en la solución de pasivación.

50 Para la chapa D tratada químicamente con anterioridad:

+ 900 mV y con ello un valor +530 mV más alto que el del estado de partida y un valor +380 mV mayor que tras el tratamiento en la solución de pasivación, así como +330 mV mayor que el que se midió para la chapa C después de tratamiento térmico.

Ejemplo 3: Acero inoxidable de calidad 1.4016

55 Dos chapas de acero inoxidable (E y F) de calidad 1.4016 fueron tratadas previamente como en el ejemplo 2 y la chapa F fue tratada en la solución de pasivación (para la composición ver el ejemplo 1). A continuación ambas chapas fueron calentadas en el horno, durante 30 min. hasta 210°C. Tras el enfriamiento la chapa E no tratada con la solución de pasivación presentó una clara coloración amarilla pajiza, mientras que por el contrario la chapa F no mostraba variación del color alguna.

60 La chapa E no tratada químicamente:

65 El potencial de corrosión por picaduras de la chapa E era de +480 mV y con ello +110 mV mayor que en el estado de partida, si bien 90 mV por debajo del valor que se había alcanzado en un tratamiento térmico en el intervalo óptimo (comp. Con el ejemplo 2).

La chapa F tratada químicamente con anterioridad:

- 5 El potencial de corrosión por picaduras de la chapa F era de +520 mV y correspondía con ello al valor que se había medido antes del tratamiento térmico. Este valor está, sin embargo, 380 mV por debajo del potencial de corrosión por picaduras de +900 mV, que se determinó (comp. con el ejemplo 2, chapa D) después de un tratamiento en el intervalo de temperaturas óptimo, el cual está en aprox. +140°C, a pesar de que en la chapa F no aparecía decoloración condicionada por la temperatura.
- 10 Por consiguiente, este ejemplo demuestra que en caso de sobrepasarse el intervalo de temperatura óptimo para una calidad de acero inoxidable determinada, la resistencia a la corrosión vuelve a reducirse, si bien es todavía mayor que antes del tratamiento de pasivación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación de acero inoxidable, en el que el acero inoxidable es sometido

- 5 - en primer lugar, a un tratamiento químico con una solución acuosa, la cual comprende por lo menos un agente complejante polidentado para hierro y por lo menos un oxidante, siendo el oxidante suficiente para garantizar en la solución un potencial normal de por lo menos +300 mV,
- 10 - a continuación, a una etapa de lavado con agua, y
- 15 - acto seguido, a un tratamiento térmico a una temperatura de por lo menos 80°C en una atmósfera que contiene oxígeno.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una combinación de agentes complejantes, consistiendo la combinación de agentes complejantes en:

- 20 - por lo menos un ácido hidroxicarboxílico con grupos 2-3 hidroxilo y 2-3 carboxilo o su(s) sal(es),
- 25 - por lo menos un ácido difosfónico con la estructura general $R''[-PO(OH)_2]_2$ o su(s) sal(es), siendo R'' un resto divalente alquil, hidroxialquil o aminoalquil,
- 30 - por lo menos un ácido nitroaril o nitroalquilsulfónico o su(s) sal(es).

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el oxidante comprende por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo constituido por nitrato, peróxido, persulfato, perborato, percarboxilatos, iodato y los compuestos Cer(IV) en forma de sus correspondientes ácidos y/o sales.

35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución acuosa comprende:

- 40 - entre un 0,5 y un 10% en peso de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico con grupos 2-3 hidroxilo y 2-3 carboxilo o su(s) sal(es),
- 45 - entre un 0,5 y un 5,0% en peso de por lo menos un ácido fosfónico con la estructura general $R''[-PO(OH)_2]_2$ o su(s) sal(es), siendo R'' un resto divalente alquil, hidroxialquil o aminoalquil,
- 50 - entre un 0,1 y un 5,0% en peso de por lo menos un ácido nitroaril o nitroalquilsulfónico o de su(s) sal(es),
- 55 - entre un 0,05 y un 1,0% en peso de por lo menos un alquilglicol con la estructura general $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$, siendo R hidrógeno o un resto alquilo con 1-3 átomos de carbono y siendo n 1-5, y
- 60 - entre un 0,2 y un 20% en peso de un oxidante, el cual es suficiente para garantizar en la solución un potencial normal de por lo menos +300 mV,

65 siendo el resto de la solución agua, a la cual pueden añadirse opcionalmente además uno o varios espesantes.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tratamiento químico tiene lugar en una solución acuosa a una temperatura de como máximo 70°C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tratamiento químico tiene lugar en una solución acuosa a lo largo de un período de tiempo de 1 a 4 horas.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tratamiento térmico siguiente se lleva a cabo en atmósfera de aire, en atmósfera de vapor de agua o en una mezcla de aire y vapor de agua.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tratamiento térmico siguiente tiene lugar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80°C y 280°C.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura del tratamiento térmico está en el intervalo comprendido entre 100°C y 270°C, preferentemente entre 150°C y 260°C, cuando el acero inoxidable es un acero austenítico, el cual presenta un contenido del 16 al 20% en peso de cromo y del 7 al 10% en peso de níquel.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura durante el tratamiento térmico está en el intervalo comprendido entre 100°C y 190°C, preferentemente entre 120°C y 160°C, cuando el acero inoxidable es acero ferrítico, el cual presenta un contenido del 16 al 20% en peso de cromo y no contiene sustancialmente níquel y/o molibdeno.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el tratamiento térmico siguiente tiene lugar a lo largo de un intervalo de tiempo de por lo menos 2 min.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el tratamiento térmico siguiente tiene lugar a lo largo de un intervalo de tiempo de 15 a 45 min.
13. Utilización de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 para el incremento de la resistencia a la corrosión de superficies de acero inoxidable.
- 10 14. Utilización de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 para el incremento de la resistencia de superficies de acero inoxidable a decoloraciones térmicas.

1.4301

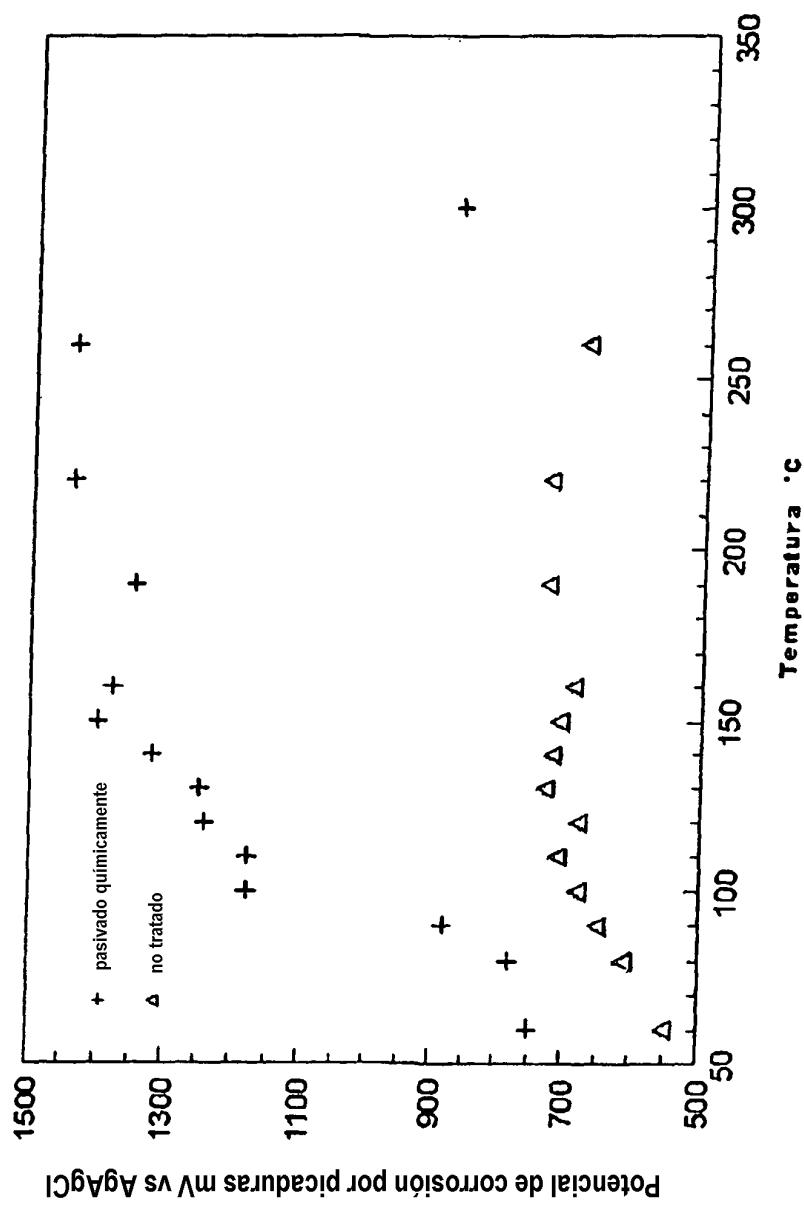


Figura 1

1.4016

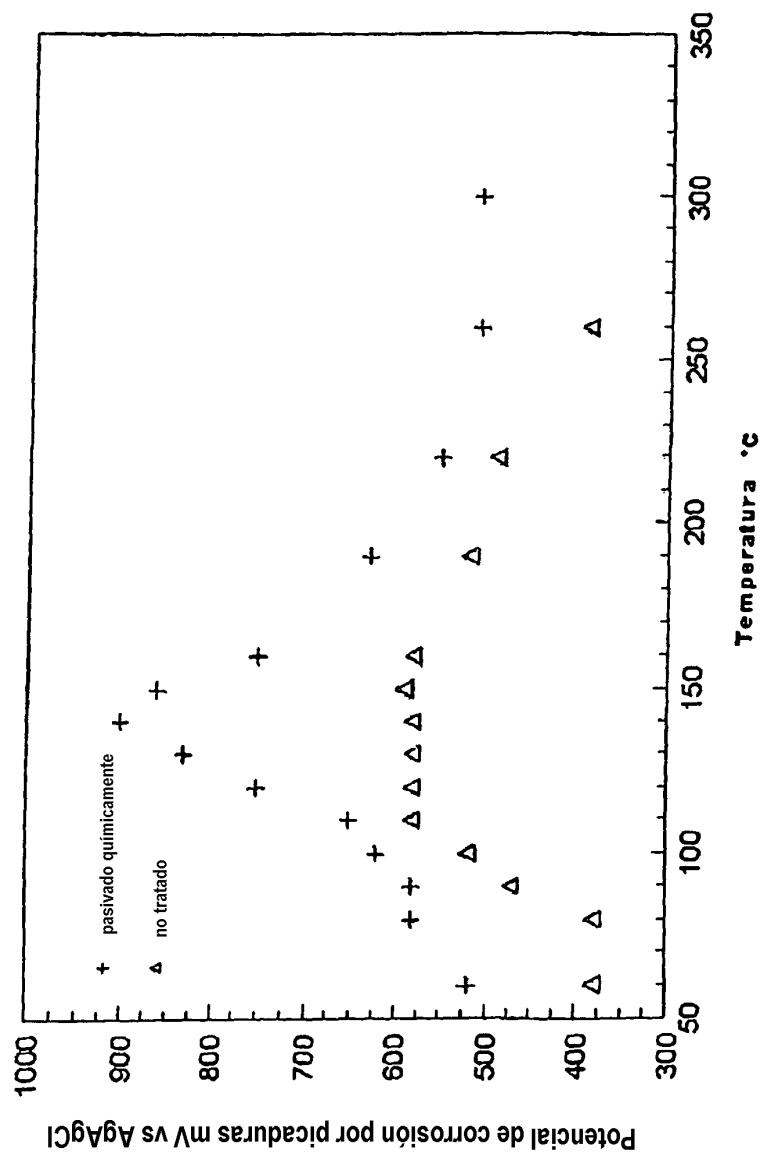


Figura 2

1.4301 Respuesta en tiempo 140°C

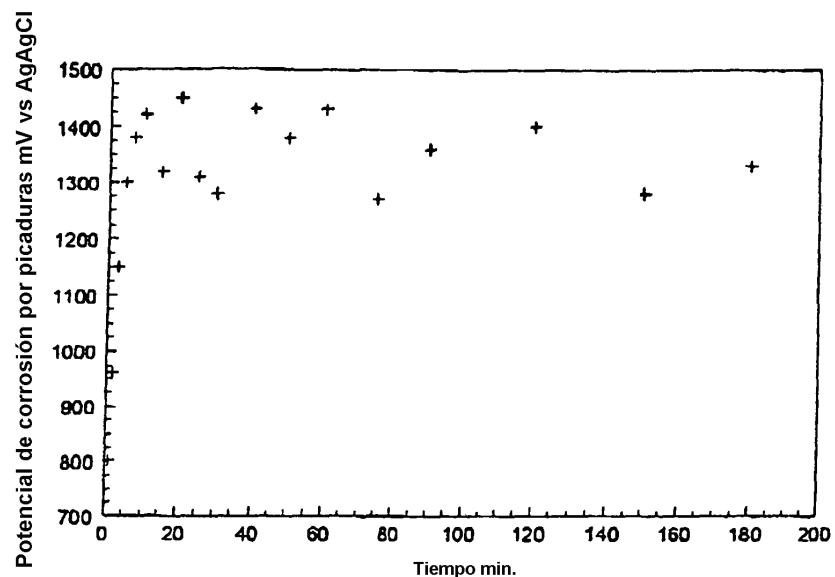


Figura 3

1.4016 Respuesta en tiempo 140°C

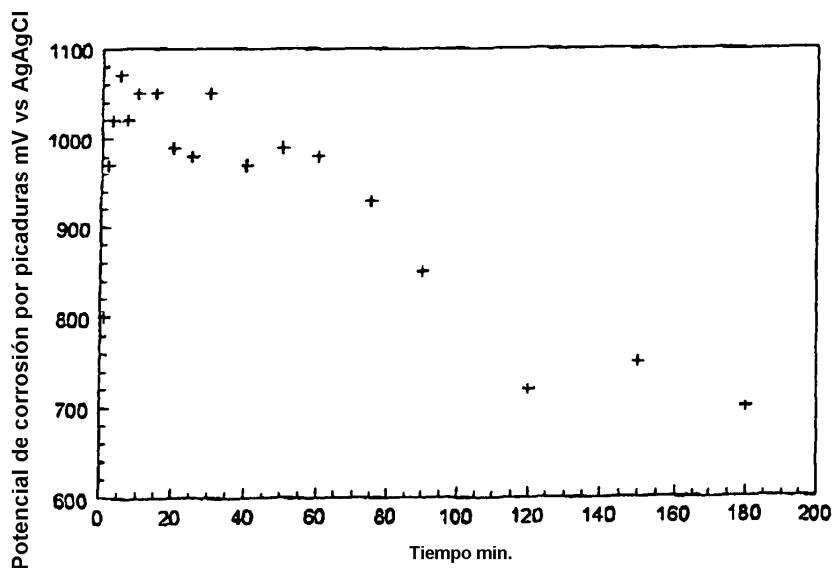


Figura 4