



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 559 387

51 Int. Cl.:

C23G 1/08 (2006.01) C23G 1/32 (2006.01) C23C 22/50 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 15.10.2009 E 09737363 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.12.2015 EP 2352860

(54) Título: Procedimiento para el tratamiento de superficie de acero inoxidable

(30) Prioridad:

29.10.2008 EP 08018874

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.02.2016

(73) Titular/es:

POLIGRAT GMBH (100.0%) Valentin-Linhof-Strasse 19 81829 München, DE

(72) Inventor/es:

BOEHME, OLAF y PIESSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de superficie de acero inoxidable

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie de acero inoxidable en lugar del decapado. En este procedimiento, la cascarilla y la termocoloración se convierten en capas de óxido resistentes a la corrosión en la zona de las soldaduras y superficies tratadas con calor. El objetivo de este procedimiento es una mejor resistencia a la corrosión sin que para ello se deba llevar a cabo una eliminación de metal. En este procedimiento, se trata la superficie de acero inoxidable con una solución/mezcla acuosa o pastosa. Por lo general, la mezcla comprende una combinación de agentes formadores de complejos y un agente oxidante.

Estado de la técnica

25

35

40

45

50

55

El acero inoxidable, que también se denomina a menudo acero noble, es una aleación de hierro que, además de hierro y cromo, puede contener también otros elementos adicionales tales como níquel, molibdeno, titanio, cobre y otros. Componente esencial de las aleaciones de acero noble, cuyo tratamiento es objeto de la presente invención, es el cromo que se halla presente en una concentración mínima de aproximadamente 12% en peso, para conferir al acero una resistencia aumentada contra la corrosión. El cromo presente en la aleación reacciona en la superficie con el oxígeno del ambiente y crea una capa de óxido sobre la superficie de la pieza. A partir de un contenido de cromo de aproximadamente 12% en peso en la aleación del material referido, el óxido de cromo generado puede formar eficazmente una capa hermética sobre la superficie y protege de este modo el material. Esta capa protectora se denomina capa pasiva.

Una capa pasiva de este tipo tiene, por lo general, un grosor de aproximadamente 10 estratos moleculares y contiene, además de óxido de cromo, principalmente óxido de hierro en una concentración de 10 a 55% en peso. Cuanto menor es la fracción de óxido de hierro en la capa pasiva, mayor es su resistencia química.

Un tratamiento térmico del acero noble en una atmósfera oxidante, a temperaturas mayores que 200°C, provoca una oxidación térmica progresiva del material, con la formación de una capa de óxido que está formada esencialmente por óxidos de los metales presentes en la aleación y cuyas respectivas proporciones cuantitativas se corresponden básicamente con las proporciones cuantitativas de los metales en la aleación. Por lo tanto, las capas de oxidación térmica contienen, en función de la aleación, hasta aproximadamente 87% en peso de óxidos de hierro. El grosor de estas capas de óxido aumenta con el incremento de la temperatura y del tiempo de tratamiento y dan lugar a coloraciones hasta revestimientos negros o grises. Se conocen como cascarillas y termocoloraciones.

Estas capas de oxidación, que contienen claramente más óxido de hierro que óxido de cromo, no son resistentes a la corrosión, por lo que el acero inoxidable en estas zonas no es suficientemente resistente a la corrosión para un uso general. En un ambiente húmedo, el óxido de hierro reacciona con el agua para formar hidróxido de hierro y genera herrumbre.

La eficaz y completa eliminación de cascarillas y termocoloraciones de las superficies de acero noble es condición indispensable para la subsiguiente formación de una capa pasiva intacta, que determina la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Según el estado actual de la técnica, la eliminación de los óxidos térmicos se lleva a cabo por limpieza mecánica realizada por lijado, cepillado o irradiación, o mediante decapado químico o electrolítico.

Los procedimientos mecánicos tienen el inconveniente de que la acción de limpieza no es completa y suficiente y no alcanza zonas de difícil acceso tales como esquinas, ranuras y espacios vacíos. En este caso, es fácil que las piezas pequeñas y sensibles resulten dañadas. El decapado electrolítico utiliza mezclas acuosas de ácidos minerales que, bajo la acción de una corriente continua, da lugar a la eliminación anódica de la capa metálica superior por disociación electroquímica, con lo cual se eliminan también las capas de óxido situadas sobre ella. Estos procedimientos sólo se pueden utilizar en capas delgadas de óxido que son permeables para la corriente continua y el electrolito. Exigen, además, una elevada inversión en relación con la instalación técnica. Trabajan con sustancias peligrosas con las que se generan también aguas residuales que contienen metales pesados cuyo tratamiento y eliminación implican gastos importantes.

Los procedimientos de decapado químico disuelven químicamente las capas de óxido y el metal de la capa superior de la superficie, mediante lo cual se obtiene una superficie limpia. Sobre ésta se puede formar, a continuación, una capa pasiva que protege eficazmente el material de la corrosión. El decapado químico permite el tratamiento de toda la superficie de las piezas, incluidas las zonas de difícil acceso. El inconveniente es que para la disolución de los óxidos y del material son necesarios productos químicos extremadamente agresivos y peligrosos que representan un riesgo importante para el ser humano y el medio ambiente.

Los componentes fundamentales del decapado químico para el acero inoxidable son ácido fluorhídrico (HF) o fluoruros de sales de ácido fluorhídrico que forman, en solución acuosa, ácido fluorhídrico, así como agentes oxidantes tales como ácido nítrico o peróxido de hidrógeno. El ácido fluorhídrico es extremadamente tóxico e incluso tras un contacto relativamente breve con la piel puede provocar la muerte. El ácido nítrico tóxicos durante el decapado libera gases nitrosos que son altamente perjudiciales para los pulmones. Los ácidos fluorhídrico y nítrico son ácidos que liberan gases, por lo que el aire del entorno de trabajo debe ser aspirado y tratado de forma

específica. El personal que trabaja en el decapado químico debe utilizar ropa de protección y, eventualmente, usar equipos de respiración autónoma y deben someterse a controles médicos periódicos.

La fabricación, transporte, almacenamiento y uso de las sustancias químicas usadas para el decapado químico están sometidos a estrictos controles de seguridad. Las aguas residuales que se producen con el decapado químico contienen altas concentraciones de los ácidos contenidos en el decapante, así como de los metales pesados presentes en la aleación tales como cromo, hierro, níquel y molibdeno. Para su eliminación deben ser tratadas con técnicas costosas y los sólidos que precipitan se deben desechar como residuos especiales. Las soluciones decapantes usadas se deben desechar como residuos especiales.

Como consecuencia del fuerte crecimiento del uso de acero inoxidable en todos los campos de la vida y de la industria, y de la creciente necesidad de decapado que ello conlleva, existe la necesidad perentoria de un procedimiento de decapado del acero inoxidable que sea comparable en cuanto a la acción, pero que no resulte perjudicial para el ser humano y en medio ambiente.

Objeto de la presente invención es un procedimiento químico para el tratamiento de la superficie del acero inoxidable que es inocuo para el hombre y el medio ambiente y al menos equivalente y, en muchos casos, claramente superior en lo que respecta a la resistencia contra la corrosión alcanzada.

Descripción de la invención

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Todos los procedimientos de decapado del acero inoxidable usados hasta la fecha tienen como base la eliminación de las capas de óxido existentes, incluida la capa superior del material, y, a continuación, la formación gradual sobre la superficie metálica limpia de una capa pasiva de la calidad deseada, generada por la influencia del oxígeno del entorno.

Para resolver esta tarea, la presente invención opta por una nueva vía, que no se ha utilizado hasta ahora:

La invención parte del supuesto de que básicamente no es necesario retirar las capas de oxidación térmica existentes. En su lugar, es suficiente con reducir la concentración de óxidos de hierro en las capas de oxidación térmica hasta el punto de que las capas de oxidación térmica muestren una proporción de concentración de óxidos de cromo a óxidos de hierro que corresponda al menos a la de las capas pasivas intactas. Para poder separar selectivamente los óxidos de hierro de las capas de oxidación térmica se requiere un agente cuya afinidad química selectiva sea mayor con respecto al hierro que la afinidad del hierro por el oxígeno. Esto permite disociar los óxidos de hierro. A continuación, es posible separar selectivamente el hierro de las capas de oxidación térmica.

De manera sorprendente, se ha comprobado, por ejemplo, que una solución acuosa con una combinación especial de agentes formadores de complejos orgánicos asociados a un agente oxidante posee las propiedades requeridas. El procedimiento según la invención permite separar selectivamente el hierro de todas las etapas de oxidación del hierro, con excepción de la hematita. Sin embargo, la hematita exhibe una estabilidad química suficiente también bajo condiciones corrosivas, de modo que los restos remanentes de hematita no tienen efectos negativos sobre la resistencia a la corrosión del acero noble.

Por lo tanto, objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento de superficie de acero inoxidable en el que las capas de oxidación térmica se ponen en contacto con una composición que produce una disociación selectiva de los iones de hierro de la capa de óxidos.

Para comprender la presente invención, dos condiciones previas parecen ser determinantes. Por una parte, las superficies que serán tratadas según la invención son superficies de acero inoxidable que presentan las denominadas capas de oxidación térmica. Las capas de oxidación térmica son precisamente aquellas que no sirven en general para la pasivación de las superficies de acero noble. Más bien, las capas de oxidación térmica son capas de oxidación no deseadas y molestas que, por un lado, dan lugar a decoloraciones y que, por otro lado, son sensibles a la corrosión en sí mismas o potencian la susceptibilidad a la corrosión de una superficie de acero inoxidable. Por este motivo y de acuerdo con el estado de la técnica, dentro de las medidas para mejorar la resistencia a la corrosión también es recomendable eliminar las capas de oxidación térmica. La presente invención se diferencia del estado de la técnica no sólo en el aspecto conceptual, sino también en lo que respecta a la solución acuosa que se utiliza. Según el estado de la técnica, se lleva a cabo un tratamiento decapante, es decir, abrasivo de la superficie de acero inoxidable, con la consecuencia de que se retiran por completo las capas de oxidación térmica. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el modelo de utilidad DE 92 14 890 U1 de la solicitante, en el que las superficies de acero inoxidable se someten a un procesamiento abrasivo con una solución que contiene ácido fosfórico y ácido sulfúrico durante el tiempo suficiente para que no se observen restos de cascarilla y termocoloración alrededor de una zona de soldadura. Ahora bien, de acuerdo con la invención no se efectúa un decapado ni abrasión. Por este motivo, en una solución acuosa según la invención se mantiene siempre un posible contenido de ácido, de forma que no se produzca una abrasión definitiva. Esto significa, por ejemplo, en el caso de los ácidos más fuertes tales como los ácidos nítrico/sulfúrico/fosfórico, que, de acuerdo con la invención, se puede trabajar sin utilizar estos ácidos. No obstante, sí son aceptables cantidades menores con la condición de que no den lugar a una abrasión considerable de las capas de oxidación térmica. De acuerdo con la invención, se utilizan concentraciones menores de ácidos más débiles, por ejemplo, ácido cítrico, en una concentración de hasta 5% en peso.

En el documento DE 10 2007 010538 A1 de la presente solicitante se proponen, para un procedimiento diferente, las soluciones que se pueden utilizar. En dicho procedimiento, se hace referencia a una superficie de acero inoxidable que se debe proteger contra decoloraciones no deseadas mediante un pretratamiento con una solución acuosa de pasivación optimizada; las citadas decoloraciones se pueden producir por la exposición de la superficie de acero inoxidable a temperaturas a las que se forman inicialmente capas de oxidación térmica. Por lo tanto, este procedimiento impedirá precisamente las capas de oxidación térmica que se deben tratar por medio del presente procedimiento según la invención.

5

20

30

35

40

En el sentido de la invención, capas de oxidación térmica son las cascarillas y las termocoloraciones que aparecen habitualmente con el tratamiento térmico o durante la soldadura de aceros nobles inoxidables. Estas capas de superficie se reconocen por lo general porque dan lugar a una decoloración de la superficie. En tales casos, la superficie puede exhibir una coloración amarilla pajiza que, sin embargo, en función de la duración y la intensidad del tratamiento térmico de la superficie, puede adquirir incluso tonalidades marrones y azules.

En aceros de alta aleación, se observan en general las siguientes termocoloraciones y grosores de capa después de un recocido (incremento de la temperatura) de aproximadamente 350°C hasta >1.200°C

Color	Temperatura	Grosor de capa
Amarillo cromo	<400°C	<= 5 nm
Amarillo pajizo	>400°C	<= 25 nm
Amarillo dorado	~500°C	50 – 75 nm
Rojo parduzco	~650°C	75 – 100 nm
Azul cobalto		100 – 125 nm
Azul claro	~1.000°C	125 – 175 nm
Incoloro		175 – 275 nm
Gris parduzco	~1.200°C	> 275 nm

Por consiguiente, la composición química de la solución o mezcla usada según la invención se selecciona de manera que, por una parte, no provoque una pérdida mensurable de la superficie, pero, por otra parte, lleve a cabo una disociación de los iones de hierro de la capa de óxidos de la superficie. En resumen, el procedimiento según la invención tiene una función similar al procedimiento de decapado, si bien, al contrario que el decapado según el estado de la técnica, no se disuelven las capas de oxidación térmica. Por lo tanto, según la invención también es posible utilizar estas mezclas que no conllevan los inconvenientes de los baños de decapado que se emplean según el estado de la técnica.

La disociación de los iones de hierro desde la superficie se lleva a cabo, preferiblemente, de manera selectiva. "Selectivo" significa en este documento que el agente formador de complejos exhibe una afinidad mayor (lo que se denomina formación de complejos más intensa) frente al hierro que con respecto a otros componentes presentes en las capas de oxidación térmica (por ejemplo, cromo o níquel).

Por lo general, las soluciones/mezclas según la invención comprenden una combinación de un agente formador de complejos para el hierro y un agente oxidante. Habitualmente, el agente formador de complejos es un compuesto capaz de acomplejar los iones de hierro en solución acuosa. Como agentes formadores de complejos se pueden utilizar, en especial, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos fosfónicos, así como ácidos nitrosulfónicos orgánicos.

Los agentes formadores de complejos preferidos son los formadores de complejos multidentados. Estos agentes formadores de complejos multidentados pueden formar complejos de quelatos con iones de hierro. De este modo es posible aumentar la proporción de óxido de cromo con respecto al óxido de hierro en las capas de oxidación térmica.

Ejemplos de agentes formadores de complejos adecuados incluyen, además, ácidos hidroxicarboxílicos o sus sales, que tienen 1, 2 ó 3 grupos hidroxilo y 1, 2 ó 3 grupos carboxilo. Un ácido hidroxicarboxílico especialmente preferido es el ácido cítrico. Otro agente formador de complejos apropiado es el ácido fosfónico de la fórmula general R'-PO(OH)₂, en donde R' es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo monovalente. Según la invención, se puede usar el ácido difosfónico de la fórmula general R"[-PO(OH)₂]₂, en donde R" es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo divalente. En lugar, o además de estos ácidos fosfónicos y/o difosfónicos se pueden utilizar también una o múltiples sales de estos ácidos fosfónicos o difosfónicos. Un ejemplo especialmente preferido de un ácido de

este tipo es el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o una sal del mismo. Otros agentes formadores de complejos apropiados son los ácidos nitrosulfónicos orgánicos, por ejemplo los ácidos nitroalquil-sulfónicos, ácidos nitroaril-sulfónicos o sus sales. Un ácido nitroaril-sulfónico especialmente preferido es el ácido meta-nitrobenceno-sulfónico. Los restos alquilo o arilo, sustituidos o no sustituidos, usados se deben seleccionar de tal forma que el ácido o la sal tenga una solubilidad suficiente en la solución/mezcla acuosa. Por esta razón, una cadena de hidrocarburo no tiene, preferiblemente, más de doce átomos de carbono.

5

10

25

30

Las composiciones según la invención pueden contener, adicionalmente, agentes oxidantes. Agente oxidantes adecuados son, por ejemplo, nitratos, compuestos peroxo, yodatos y compuestos de cerio (IV) en forma de los correspondientes ácidos o las sales solubles en agua. Ejemplos de compuestos peroxo son peróxidos, persulfatos, perboratos o, también, percarboxilatos tales como peracetato. Los agentes oxidantes se pueden utilizar solos o como mezclas.

En el sentido de la invención, el acero inoxidable o acero noble es una aleación de hierro que contiene una parte considerable de cromo de aproximadamente 13% en peso o mayor.

Las soluciones/mezclas según la invención pueden comprender, además, uno o múltiples agentes de reticulación que reducen la tensión superficial de las composiciones acuosas. Ejemplos de agentes reticulantes adecuados son, por ejemplo, los ácidos nitroalquil- o nitroaril-sulfónicos que ya se han descrito anteriormente en relación con los agentes formadores de complejos, o también los alquilglicoles de la fórmula general H-(O-CHR-CH₂)_n-OH, en donde R es hidrógeno o un resto alquilo con 1, 2 ó 3 átomos de carbono, y n es preferiblemente un número entero entre 1 y 5, por ejemplo, 2 ó 3.

- Una composición muy especialmente adecuada, que se puede usar para tratar la tensión superficial en el sentido de la invención, tiene la siguiente composición:
 - 0,5 a 10% en peso, en especial 3,0 a 5,0% en peso, de al menos un ácido hidroxicarboxílico con 1 a 3 grupos hidroxilo y 1 a 3 grupos carboxilo , o sus sales;
 - 0,2 a 5,0% en peso, en especial 0,5 a 3,0% en peso, de al menos un ácido fosfónico de la fórmula general R'-PO(OH)₂ o sus sales, en donde R' es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo monovalente, y/o de la fórmula general R"[-PO(OH)₂]₂ o sus sales, en donde R" es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo divalente:
 - 0,1 a 5,0% en peso, en especial 0,5 a 3,0% en peso, de al menos un ácido nitroaril- o nitroalquil-sulfónico o sus sales;
 - 0,05 a 1,0% en peso, en especial 0,1 a 5,0% en peso, de al menos un alquilglicol de la fórmula general H-(O-CHR-CH₂)_n-OH, en donde R es hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, y n es 1 a 5,
 - 0,2 a 20% en peso, en especial 0,5 a 15% en peso, de un agente oxidante, en donde el resto de la composición es agua.
- A estas composiciones se pueden agregar, además, otros agentes de reticulación en una concentración de entre 0,02 y 2,0% en peso, preferiblemente de entre 0,05 y 1,0% en peso. Adicionalmente, estas composiciones pueden contener, eventualmente, uno o múltiples agentes espesantes. Agentes espesantes adecuados son, por ejemplo, metilcelulosa y tierra de diatomeas. Un agente espesante de esta clase sirve para aumentar la viscosidad de la mezcla.
- 40 El procedimiento según la invención se lleva a cabo, normalmente, a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 95°C. No obstante, se pueden emplear otras temperaturas, si bien siempre se debe garantizar que no se produzca una merma considerable de las capas de oxidación térmica tratadas.
 - El tratamiento de superficie según la invención se lleva a cabo habitualmente durante un periodo de tiempo que puede estar comprendido entre 0,5 y 7 horas.
- Después del tratamiento de superficie, la superficie de acero noble se enjuaga por lo general con agua, en donde se realiza normalmente un enjuague con agua desionizada.
 - El procedimiento de decapado se puede llevar a cabo en un baño de inmersión o mediante la aplicación como líquido sobre las superficies que se deben limpiar por pulverización, goteo, frotamiento o, con una viscosidad algo mayor mediante el uso de un agente espesante adecuado (metilcelulosa), en forma de una pasta para extender.
- La temperatura de aplicación en el baño de inmersión es preferiblemente de 50°C a 95°C, preferiblemente de 50°C a 70°C. En función del grado de oxidación, de la aleación que se trata y de la temperatura usada, el tiempo de tratamiento es de 3 a 5 horas. Con temperaturas más bajas, el tiempo de aplicación puede ser mayor. Las temperaturas inferiores a 50°C se utilizan únicamente en aplicaciones realizadas fuera del baño de inmersión. La temperatura de los baños de inmersión debe ser de al menos 50°C durante un periodo prolongado con el fin de evitar la degradación biológica del líquido del baño.

La presente invención tiene, por lo tanto, también como objeto el uso de una composición que contiene un agente formador de complejos para el hierro, que está esencialmente libre de ácido fluorhídrico y/o iones fluoruro, así como de otros iones de halogenuro y ácidos minerales, para el tratamiento de superficie de una pieza de acero inoxidable, en donde dicha superficie tiene capas de oxidación térmica.

5 En cuanto al agente formador de complejos, a los restantes componentes de la composición y a la forma de proceder durante el tratamiento de superficie, se corresponden con las condiciones y características establecidas e indicadas para el procedimiento.

La expresión "esencialmente libre de ácido fluorhídrico y/o iones fluoruro" significa que la composición, por ejemplo, no contiene ácido fluorhídrico en la proporción presente en los agentes decapantes habituales. Sin embargo, preferiblemente la composición está totalmente exenta de ácido fluorhídrico. Por lo general, la composición tampoco contiene prácticamente ácidos minerales.

Ejemplos

10

20

25

Ejemplo 1

De una chapa se cortaron seis placas de acero inoxidable de calidad 1.4301 (AISI 304), de 1 mm de grosor y, a continuación, se soldaron en parejas para formar tres muestras (A, B y C). Seguidamente, las muestras se desengrasaron con un agente alcalino, se enjuagaron un agua desionizada y se secaron.

La muestra A no se trató.

La muestra B se sumergió en una solución de decapado compuesta por 5% en peso de ácido fluorhídrico, 15% en peso de ácido nítrico y el resto agua, durante 3 horas a temperatura ambiente, después se enjuagó con agua desionizada y se sumergió durante 30 min a temperatura ambiente en una solución de pasivación compuesta por 20% en peso de ácido nítrico y resto agua. A continuación, la muestra se enjuagó con agua desionizada y se secó.

La muestra C se sumergió durante 3 horas en una solución compuesta por

3,3% de ácido cítrico,

2,1% de ácido nitroalquil-sulfónico,

3,5% de ácido hidroxietano-difosfónico

0,2% de etilenglicol,

0,1% de un agente de reticulación,

25% de nitrato de magnesio x 6 H₂O,

Resto, agua desionizada

a 70°C, seguidamente se enjuagó con agua desionizada y se secó.

A continuación, en las muestras A, B y C se midió de forma potenciodinámica en milivoltios el potencial de corrosión por picadura en agua de mar artificial con 20.000 ppm de cloruro, contra un electrodo de Ag/AgCl. La medición se llevó a cabo en tres puntos, concretamente en la zona en blanco, libre de la influencia térmica, en la zona bajo influencia térmica y en la zona del cordón de soldadura. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Potencial de corrosión por picadura en el material 1.4301

Muestra	Zona libre de influencia	Zona bajo influencia térmica	Zona del cordón de soldadura
A	370	280	150
В	350	320	340
С	500	400	350

Ejemplo 2:

De una chapa se cortaron seis placas de acero inoxidable de calidad 1.4571 (AISI 316 Ti), de 1,2 mm de grosor con superficie laminada en frío y, a continuación, se soldaron en parejas para formar tres muestras (D, E y F).

Seguidamente, las muestras se desengrasaron con un agente alcalino, se enjuagaron un agua desionizada y se secaron.

La muestra D no se trató.

La muestra E se trató como la muestra B.

5 La muestra F se trató como la muestra C.

En correspondencia con el Ejemplo 1, se midió el potencial de corrosión de las muestras D, E y F en la zona en blanco, libre de la influencia térmica, en la zona bajo influencia térmica y en la zona del cordón de soldadura. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Potencial de corrosión por picadura en el material 1.4571

Muestra	Zona libre de influencia	Zona bajo influencia térmica	Zona del cordón de soldadura
D	480	400	400
E	520	550	550
F	700	650	630

10

20

25

30

35

Los dos ejemplos ponen de manifiesto que los potenciales de corrosión por picadura obtenidos por medio del procedimiento según la invención sobre las superficies tratadas (muestras C y F) son iguales o mayores, en comparación con el procedimiento de decapado según el estado de la técnica (muestras B y E).

El procedimiento según la invención exhibe una serie de ventajas sustanciales con respecto al procedimiento de decapado según el estado actual de la técnica:

- Los productos químicos utilizados no son sustancias peligrosas. Su fabricación, transporte, almacenamiento y aplicación no están sometidos a limitaciones o requisitos especiales. El procedimiento según la invención se puede aplicar en cualquier sitio y no requiere medidas de protección para el ser humano ni el medio ambiente.
- Los productos químicos utilizados son biológicamente degradables y su eliminación, así como la de las aguas sucias resultantes, no requiere ningún gasto especial.
- Los productos químicos utilizados no liberan a la atmósfera gases ni olores.
- El procedimiento según la invención disuelve selectivamente el hierro solamente de la capa de oxidación térmica ya existente. Por lo general, no se disuelven ni liberan cromo, níquel, molibdeno y otros metales pesados, ni el metal de la superficie de la pieza de trabajo. Por lo tanto, no llegan a los productos químicos del baño ni a las aguas de enjuague. La cantidad de hierro que se disuelve de la capa de oxidación térmica existente es tan baja que en ningún caso se superan los valores límite establecidos por ley para la presencia de hierro en las aguas de enjuague. Por consiguiente, no se requiere ningún tratamiento especial de las aguas de enjuague y no se generan sustancias perjudiciales sólidas que contengan metales pesados que deban ser eliminadas.

 La cantidad disuelta de hierro es demasiado baja como para provocar el agotamiento de los baños por un incremento de concentración de un metal. La sustitución de las cantidades de productos químicos adheridos y desprendidos de la superficie por nuevos productos químicos mantiene la concentración de hierro en el baño claramente por debajo de 10% de la concentración crítica. Se puede llevar a cabo la recuperación de los productos químicos por evaporación con reciclaje del agua de enjuague, lo cual no entraña ningún problema.

- El procedimiento según la invención no corroe el metal de la superficie de la pieza tratada, por lo que el aspecto y la calidad de las superficies no resultan afectados por el tratamiento.
- Dado que la capa de óxido no se disuelve, la resistencia total a la corrosión del acero inoxidable queda garantizada de inmediato, sin la necesidad de un tratamiento adicional de pasivación ni tiempo de espera para que se forme una nueva capa pasiva. La resistencia a la corrosión queda asegurada de inmediato, independientemente de la disponibilidad de oxígeno en el ambiente.

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para el tratamiento de una superficie de acero inoxidable, que muestra capas de oxidación térmica tales como cascarillas y termocoloraciones, surgidas durante el tratamiento térmico o la soldadura de aceros inoxidables, con una composición líquida, caracterizado por que:
- las capas de oxidación térmica se ponen en contacto con una composición que produce la disociación de los iones de hierro de las capas de oxidación térmica,

por que se utiliza una composición que contiene un agente formador de complejos, que puede formar complejos con los iones de hierro, así como un agente oxidante,

y por que el procedimiento se lleva a cabo sin merma de la superficie.

- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente formador de complejos se selecciona de:
 - al menos un ácido hidroxicarboxílico con 1 a 3 grupos hidroxilo y 1 a 3 grupos carboxilo, o sus sales,
 - al menos un ácido fosfónico de la estructura general R'-PO(OH)₂ o sus sales, en donde R' es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo monovalente, y/o de la estructura general R"[-PO(OH)₂]₂ o sus sales, en donde R" es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo divalente, y
 - al menos un ácido nitroaril- o nitroalquil-sulfónico o sus sales.
 - 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el agente oxidante comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en nitrato, peróxido, persulfato, perborato, percarboxilatos, yodato y compuestos de cerio (IV), en forma de sus correspondientes ácidos y/o sales.
 - 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la solución acuosa comprende:
 - 0,5 a 10% en peso de al menos un ácido hidroxicarboxílico con 1 a 3 grupos hidroxilo y 1 a 3 grupos carboxilo, o sus sales;
 - 0,2 a 5,0% en peso de al menos un ácido fosfónico de la estructura general R'-PO(OH)₂ o sus sales, en donde R' es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo monovalente, y/o de la estructura general R"[-PO(OH)₂]₂ o sus sales, en donde R' es un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo divalente;
 - 0,1 a 5,0% en peso de al menos un ácido nitroaril- o nitroalquil-sulfónico o sus sales;
 - 0,05 a 1,0% en peso de al menos un alquilglicol de la estructura general H-(O-CHR-CH₂)_n-OH, en donde R es hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, y n es 1 a 5, y
 - 0,2 a 20% en peso de un agente oxidante,

5

15

20

25

30

en donde el resto de la composición es agua, a la que se puede agregar, además, opcionalmente uno o múltiples agentes espesantes.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el contacto se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente y 95°C.

8