

Recubrimiento fosfatado sobre acero inoxidable 304 sensibilizado

J.P. Cruz Vázquez¹, J. Vite Torres², M. Castillo Sánchez³, M. Vite Torres⁴
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira-IPN1, Instituto
Nacional de Investigaciones Nucleares², SEPI-ESIME, IPN Unidad Profesional Adolfo López
Mateos³, e- mail: jpcruz@ipn.mx; jaime.vite@inin.gob.mx; avinfer@hotmail.com;
drmanuelvite9@hotmail.com.

Resumen

El acero inoxidable 304 puede ser sensibilizado cuando se aplican procesos de soldadura, lo que provoca la precipitación de carburo de cromo en el límite de grano, promoviéndose de esta manera la formación de celdas galvánicas y consecuentemente el proceso de corrosión. Utilizando un recubrimiento de fosfatado se puede retardar los daños fisicoquímicos que le puedan ocurrir en el proceso de corrosión.

El sustrato de acero 304 inoxidable sensibilizado es fosfatado a base de Zn-Mn, en una celda de inmersión termostatazada. Durante el proceso, se consideraron valores de optimización, para la caracterización se utilizaron equipos de Difracción de Rayos X, Microscopio Electrónico de Barrido y Potenciostato/Galvanostato. La técnica de DRX confirmó la presencia de las fases de Fosfato de Manganeso, Fosfato de Zinc, Hureaulita, así como la fase del acero inoxidable 304. Al aumentar la temperatura de 60°C a 90°C en el proceso de inmersión se obtiene un recubrimiento homogéneo.

Palabras clave: Acero 304 inoxidable, sensibilizado, fosfatado, corrosión.

Antecedentes

Una de las mayores preocupaciones en la industria es el gran deterioro en sus líneas de operación, debido a la corrosión de los materiales. La corrosión es uno de los principales problemas que afectan la seguridad e integridad de los materiales. En general se ha controlado a través del :
1) Diseño de materiales, 2) Desarrollo de

nuevos materiales específicos para determinados ambientes agresivos, 3) Recubrimientos y pinturas y 4) Uso de productos químicos como son, los inhibidores de corrosión.

La aplicación de cada una de estas alternativas, ó de su combinación depende del análisis técnico-económico y de la industria donde se localice la problemática. En México, una de las industrias donde se presenta las problemáticas más graves de corrosión, es la industria de refinación del petróleo. Esto debido a las altas concentraciones de contaminantes ácidos y básicos y a las condiciones severas de procesamientos (presión y temperatura) a la que se someten los crudos.

En base a esta problemática nos enfocaremos a la protección de materiales metálicos como el acero inoxidable 304 el cual, puede ser sensibilizado cuando se aplican procesos de soldadura, lo que provoca la precipitación de carburo de cromo en el límite de grano de la estructura de estos aceros, promoviéndose de esta manera la formación de celdas galvánicas y consecuentemente el proceso de corrosión, la cual afecta la vida útil del material y su óptimo uso en el proceso al que esté sometido, por ello, la necesidad de aplicar un primario (primer) a fin de promover una mejor adherencia del recubrimiento orgánico ó pintura que se aplica sobre el sustrato metálico. Una de las alternativas para garantizar una mayor adherencia de la pintura, es el fosfatado del sustrato metálico, por ello, utilizando un recubrimiento de Fosfatado se puede retardar los daños fisicoquímicos que le puedan ocurrir en el proceso de corrosión.

Los recubrimientos fosfatados son depósitos inorgánicos cristalinos uniformes sobre superficies metálicas debido a una reacción química en el metal base previamente tratado. Estos recubrimientos son transformaciones de superficies metálicas en nuevas superficies, las cuales adquieren propiedades no metálicas y no conductoras.

La calidad de los recubrimientos fosfatados está directamente relacionada con el tipo de acelerador empleado en las soluciones fosfatadas. La presencia de estos aceleradores afecta directamente la velocidad de la reacción de fosfatado, así como el mecanismo de la misma.

Metodología experimental

Sensibilización de probetas de acero inoxidable 304

Previo a la sensibilización se realizó el corte de probetas con dimensiones de 3x4x1 cm a cada una de ellas se les realizó un orificio de 0.1 cm de diámetro.

La composición del acero inoxidable 304 es la siguiente:

Designación: S30400

C: 0.08

Mn: 2.0

S: 0.030

Si: 0.75

P: 0.045

Cr: 18.0 – 20.0

Ni: 8.0 – 11.0

La sensibilización se lleva a cabo en un horno marca Carbolite Furnaces a 650 °C durante un periodo de 2 horas, enseguida se procede al lavado de probetas.

Formación del recubrimiento fosfatado

El recubrimiento fosfatado, se obtiene mediante la conversión de la superficie del acero 304 inoxidable sensibilizado, a través de una reacción química, entre el sustrato, el ácido fosfórico y otras sustancias, en condiciones controladas.

La reacción química que se produce en el proceso de fosfatado, ocurre cuando las sustancias contenidas en el baño ácido, reaccionan con el sustrato. Entre la interfase de ambos se neutraliza una fina capa de la solución por el efecto del ataque al metal. La solución altera la solubilidad de los metales de fosfato, reduciéndose y se precipita en forma de cristales. La superficie del metal atrae a los cristales por el efecto del potencial electrostático, depositándolos en los sitios catódicos.

Se aplica un acelerador en el baño de fosfatado con la finalidad de realizar el recubrimiento con mayor rapidez y reducir el tamaño del cristal.

La solución fosfatante se agrega en una celda conectada al baño termostático conteniendo aceite para alcanzar una temperatura de a 100 °C con agitación constante, una vez alcanzada la temperatura se introduce la placa previamente limpiada con lija 100 posteriormente se desengrasa y finalmente se enjuaga.

Resultados

Peso de probetas fosfatadas

A continuación se presenta en la tabla 1, las condiciones de la probeta de acero 304 sensibilizada, con pesos antes y después de fosfatar.

Tabla 1. Peso de probetas fosfatadas

| Probetas | Peso inicial (P1) gr | Peso final (P2) gr | Diferencia de peso (P2-P1) gr |
|--------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|
| P-304-CI 30 min | 4.9955 | 5.0003 | 0.0048 |
| P-304-CII 1 hora | 4.1866 | 4.1924 | 0.0058 |
| P-304-CIII 2 horas | 4.0854 | 4.0984 | 0.0130 |
| P-304-CIV 4 horas | 3.4036 | 3.4214 | 0.0178 |

Resultados de Difracción de Rayos X del acero 304

Figura 1

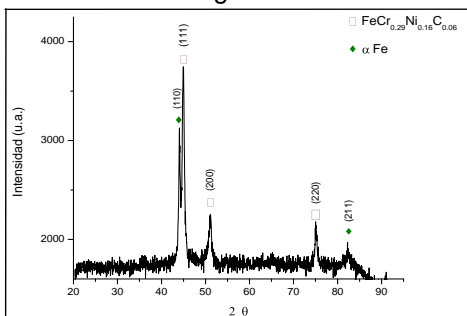


Fig. 1.A Difractograma de acero 304

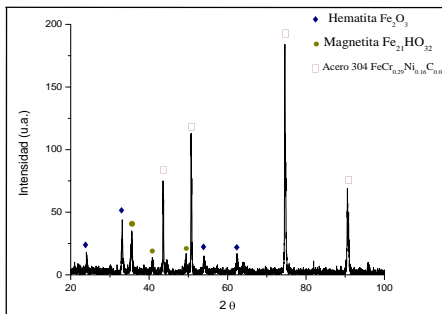


Fig. 1.B Difractograma de acero 304

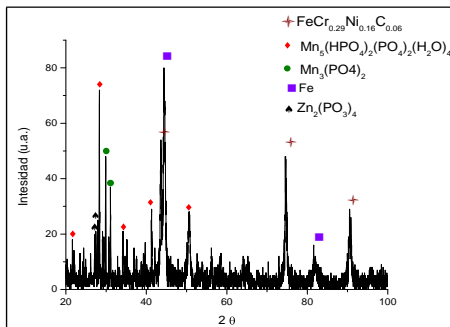
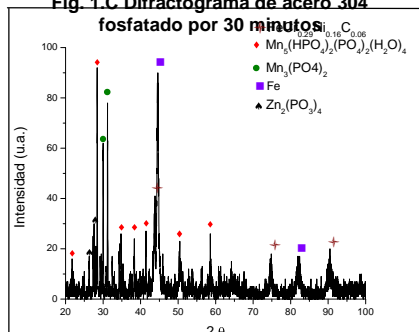


Fig. 1.C Difractograma de acero 304



En las figuras 1.A y 1.B, se muestran los difractogramas antes y después de ser sensibilizadas las probetas. En la fig.1.A se aprecian los picos característicos del acero 304 inoxidable, el difractograma de la fig. 1.B se realizó a la probeta sensibilizada, apareciendo las fases de Magnetita, hematita y nuevamente el acero 304 inoxidable.

Los difractogramas de las figuras 1.C y 1.D se realizaron a muestras fosfatadas durante periodos de 30 minutos y 2 horas, en ambos difractogramas aparecen las fases de fosfato de manganeso, fosfato de zinc, hureaulita, α -Fe así como la fase del acero inoxidable 304.

Resultados de Microscopio Electrónico de Barrido

Figura 2

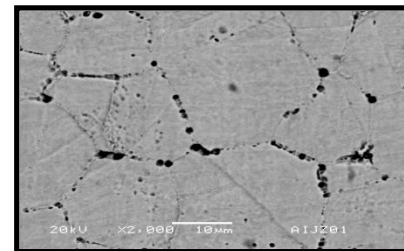


Fig.2.1 Micrografía de Acero sensibilizado 2000X

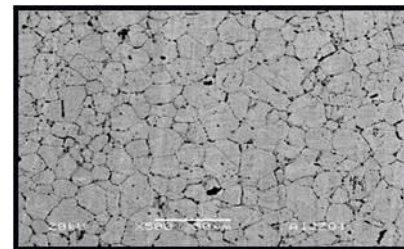


Fig.2.2 Micrografía de Acero sensibilizado



Resultados de la medición de espesor

Medición de espesor por medio de MEB como se aprecia en la figura el espesor se encuentra entre 10.6 y 9.8 μm de una probeta fosfatada durante 2 horas.

Conclusiones

- Se pudo sensibilizar el acero inoxidable 304 y por lo tanto obtener carburo de cromo en los límites de grano y óxidos de hierro que indican un daño en su estructura, lo cual fue caracterizado mediante las técnicas EPR, EPR-DL y MEB.
- Se obtuvo el fosfatado de Mn-Zn del acero 304 inoxidable sensibilizado que presenta un buen potencial para su protección.
- El recubrimiento fosfatado presenta homogeneidad en la superficie del acero 304.
- Se obtienen las fases de Fosfato de Manganeso, Fosfato de Zinc, Hureaulita, α -Fe así como la fase del acero inoxidable 304.
- Se obtuvo espesores de 10.6 a 9.8 μm en s fosfatadas durante un período de 2 horas.

Bibliografía

- Vite Torres J., Manuel; Peña Bautista, Alejandro; Villalfranco Ruiz, Joaquín; Olea Cardozo, O. Application of the thermostatic mobile device for phosphating steel and aluminium used the automotive industry. *Internacional Journal of Materials and Product Technology*. Vol 43 No. 1-2. 2005.
- Vite Torres J., Dispositivo móvil termostático para cubrir con una aleación fosfatada de Zn-Mn y Cr acero al Carbon y Aluminio respectivamente. Título de Patente No. 245904, 2007.

Fig.2.3 Micrografía de Acero 304 Fosfatado 30 min a 5000X

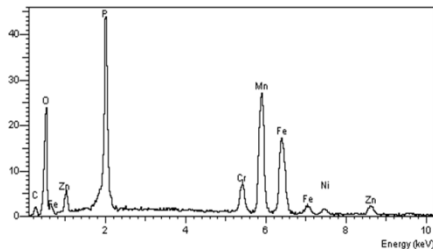


Fig.2.4 Microanálisis de acero 304 fosfatado durante un periodo de 30 min. donde se aprecia contenido de P,Zn,Mn,O,Cr,Fe,Ni,C

Las figuras 2.1 y 2.2 muestran micrografías del acero 304 sensibilizado a 2000X y 500X, se puede ver en las zonas oscuras la precipitación de carburo de cromo en el límite de grano.

La figura 2.3 muestra una micrografía a 5000X de acero 304 sensibilizado fosfatado durante un periodo de 30 minutos, los cristales tienen caras hexagonales y están orientados en diferentes direcciones. En el microanálisis EDS de la figura 2.4, se obtienen elementos P,Zn,Mn,O,Cr,Fe,Ni,C, en la tabla 2 se encuentra el % del cada uno de estos elementos, así como el % atómico.

Tabla 2

| Elmt | Resultados de microanálisis en el MEB | | Resultados de microanálisis de acero 304 fosfatado por 2 horas | |
|-------|---------------------------------------|-----------|--|-----------|
| | Element % | Atomic % | Element % | Atomic % |
| C | 8.6533114 | 18.655406 | 9.2733145 | 18.625654 |
| O | 28.52858 | 46.173081 | 33.659548 | 50.7541 |
| P | 16.223484 | 13.562769 | 17.427954 | 13.573904 |
| Cr | 4.5084674 | 2.2452284 | 1.6948322 | 0.7863439 |
| Mn | 21.908687 | 10.326307 | 27.917177 | 12.25898 |
| Fe | 14.36643 | 6.66117 | 4.4548247 | 1.9243607 |
| Ni | 1.6512141 | 0.7282707 | 0.4828559 | 0.1984089 |
| Zn | 4.1598238 | 1.6477753 | 5.0895046 | 1.878247 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

- Alejandro Peña Bautista, "Caracterización mecánica y tribológica del Al 6061-T651 y del Al 6061-T651 con Recubrimiento de fosfatado de cromo", Tesis para obtener el grado de: Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería Mecánica, ESIME, IPN 2002.
- T.S.N. Sankara Narayanan, S. Jegannathan and K. Ravichandran "Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel". Progress in Organic Coatings. Vol 55, 2006 p 355-362.
- Yasar Totik, "Comportamiento de corrosión en recubrimiento fosfatado de manganeso sobre AISI 4140 sujeto a diferentes tratamientos térmicos". Surface and Coatings Technology, 206 p 2711-2717 2004.
- Malgorzata Zubielewicz, Ellzbieta Kaminska-Tarnawska and Antonina Kolowska "Propiedades protectoras de recubrimientos orgánicos pigmentados sobre sustratos fosfatados de acero". Progrees in Organic Coatings Vol. 53 p 276-285.
- J. Flis—, J. Ma kowski, T. Zakroczymski^aand T. Bell The formation of phosphate coatings_on nitrided stainless steel, 2000
- Formación de recubrimientos de fosfato de zinc por tratamiento electroquímico catódico". Surface and Coatings Technology , 200 (2006) 6014–6021
- ASTM A262 - 02a(2008) Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.
- ASTM E 112-96 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- ASTM Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron.,Niquel or Cobalt-Based Alloys.
- ASTM A182/182M-99 Standard Specification for Forged or Rolled Alloy-Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service.