

Decapado de un acero inoxidable austenítico mediante mezclas ecológicas basadas en H_2O_2 - H_2SO_4 - iones F^- (*)

L. Narváez*, J.M. Miranda** y A. Ronquillo***

Resumen

En este estudio se presenta el decapado del acero inoxidable austenítico 316L utilizando mezclas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)/ácido sulfúrico (H_2SO_4)/iones fluoruro; los iones fluoruro provienen del ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de sodio (NaF) y fluoruro de potasio (KF). La estabilidad del H_2O_2 fue valorada modificando las concentraciones del ión férrico de 0 a 40 g/l y las temperaturas de 25 °C a 60 °C en las mezclas decapantes. Se establecieron las condiciones óptimas de decapado utilizando 20 g/l de iones férrico a 25 °C empleando el ácido *p*-toluensulfónico como estabilizante del H_2O_2 . La mezcla que contenía HF fue la única capaz de eliminar completamente los óxidos superficiales del acero a tiempos de 300 s. Las mezclas a base de sales fluoradas eliminaron parcialmente los óxidos (20 y 40 % aprox.) en 300 s. Al incrementar el tiempo de decapado hasta 1200 s se obtuvieron porcentajes de eliminación alrededor de un 80 %.

Palabras clave

Acero inoxidable; Mezclas decapantes ecológicas; Óxidos de hierro; Peróxido de hidrógeno; Ácido fluorhídrico; Sales fluoradas.

Stainless steel pickling using ecologies friendly mixtures composed of H_2O_2 - H_2SO_4 - F^- ions

Abstract

This study reports the pickling of 316L stainless steel using mixtures of hydrogen peroxide (H_2O_2), sulphuric acid (H_2SO_4) and fluoride ions as hydrofluoric acid (HF), sodium fluoride (NaF) and potassium fluoride (KF). The decomposition of H_2O_2 in the mixtures was assessed at different temperatures 25 °C to 60 °C, with ferric ion contents from 0 to 40 g/l. According to the results obtained, were established the optimal condition pickling at 20 g/l of ferric ions, 25 °C and *p*-toluensulphonic acid as stabilizer of H_2O_2 . The HF pickling mixture was the only capable to remove totally the oxide layer from the 316L stainless steel after 300 s. The fluoride salts pickling mixtures only remove partially the oxide layer (20 to 40 % aprox.) after 300 s. When the pickling time was increased until 1200 s, the removal percentages were around to 80 %.

Keywords

Stainless steel; Ecological pickling mixtures; Iron oxides; Hydrogen peroxide; Hydrofluoric acid; Fluoride salts.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los procesos de fabricación de los aceros inoxidables austeníticos, éstos están expuestos continuamente a atmósferas oxidantes y elevadas temperaturas provocando la formación de distintas capas de óxidos sobre la superficie del acero. Estas capas de óxidos están compuestas por una capa superficial rica en óxidos de hierro y una capa intermedia empobrecida en cromo entre la capa superficial y el material base. La literatura informa de que los principales óxidos que componen esta capa son principalmente el

óxido de cromo III (Cr_2O_3), la hematita (Fe_2O_3), la wustita (FeO) y la espinela (Fe, Cr)₃O₄^[1-3].

La capa de óxido de cromo que se forma en aceros que contienen una gran cantidad de elementos de aleación es mucho más adherente y difícil de penetrar que la formada en aceros poco aleados; estas capas de óxidos suelen ser de características muy complejas debido al mecanismo con el que se lleva a cabo la oxidación^[4]. El espesor y la composición de la capa empobrecida en cromo dependen en gran medida de las condiciones a las que se realiza el recocido. Estas capas de óxidos generan defectos

(*) Trabajo recibido el día 31 de julio de 2012 y aceptado en su forma final el día 30 de enero de 2013.

* Facultad del Hábitat, UASLP, Niño Artillero 150, 78290, San Luis Potosí, México. E-mail: narvaez@uaslp.mx

** Instituto de Metalurgia, UASLP, Sierra Leona 550, 78210, San Luis Potosí, México. E-mail: jmiranda@uaslp.mx

*** Thyssenkrupp Mexinox, Av. Industrias 4100, 78395, San Luis Potosí, México.

en la superficie, los cuales se eliminan en el proceso de decapado.

El decapado del acero inoxidable incluye la eliminación de óxidos en la superficie del material mediante su inmersión en una solución ácida o mediante procesos electroquímicos. El decapado es el método más eficiente para la eliminación de óxidos en grandes tonelajes de productos debido a su economía y adaptabilidad a las operaciones continuas^[5].

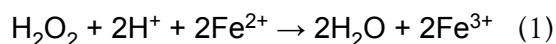
El proceso de decapado de los aceros inoxidables generalmente se lleva a cabo mediante una serie de operaciones sucesivas: descamado mecánico, decapado preliminar, decapado final y pasivación de la superficie. El descamado mecánico se realiza usualmente mediante granallado, rociado con arena o rociado húmedo con la finalidad de mejorar el posterior proceso de decapado, mediante la ruptura y modificación de la escama de óxido. Los procesos de decapado preliminar y final se utilizan para la eliminación completa de los contaminantes sobre la superficie del acero inoxidable. El decapado preliminar altera electroquímicamente la capa de óxido para incrementar su solubilidad en las soluciones decapantes, mientras que el decapado final elimina la capa empobrecida en cromo disolviendo la menor cantidad posible de metal base. Como resultado de ambos procesos se obtiene una superficie metálica limpia sobre la cual se puede formar una capa pasiva protectora de óxido de cromo III (Cr_2O_3)^[6].

Los baños convencionales de decapado del acero inoxidable utilizan mezclas de los ácidos nítrico (HNO_3) y fluorhídrico (HF), las cuales presentan el inconveniente de que generan gran cantidad de gases altamente tóxicos, designados como NO_x : óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) principalmente^[7]. Las mezclas HNO_3 -HF además contienen iones hierro y aditivos aceleradores del decapado como inhibidores y surfactantes^[5 y 7]. En los últimos años los investigadores han generado diversas propuestas, las cuales pretenden minimizar los daños ambientales que estos procesos provocan, que van desde la reutilización del agua de desecho previamente tratada mediante membranas poliméricas, hasta el desarrollo de procedimientos alternativos de decapado, empleando ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno^[8-10].

El empleo de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno es un posible sustituto de la acción oxidante del ácido nítrico. Los baños decapantes que contienen peróxidos presentan el inconveniente de que poseen una estabilidad limitada como resultado de la presencia de metales que catalizan su descomposición. Por lo tanto, en este tipo de mezclas es necesario adicionar estabilizantes que disminuyan la velocidad de

descomposición del peróxido de hidrógeno. Entre los estabilizantes comunes para los peróxidos en mezclas decapantes se encuentran los compuestos aminados cíclicos o aromáticos, derivados de los tiazoles, imidazoles, etc.

La elección de emplear el H_2O_2 se debe a que es un compuesto no contaminante, miscible en agua, acidifica débilmente a las soluciones y actúa como un agente oxidante en las soluciones decapantes formando agua de acuerdo a la siguiente reacción^[11] (Ec. (1)):



En lo que respecta al empleo del HF, existen ciertos cuestionamientos sobre su uso, ya que es un ácido particularmente peligroso debido a su capacidad de penetrar los tejidos humanos. Por lo tanto, es preferente que la solución de decapado contenga la menor cantidad posible de HF o incluso incorporar la presencia de iones flúor en forma de sales de metales alcalinos solubles.

En este trabajo se utiliza una mezcla decapante a base de H_2O_2 - H_2SO_4 - iones F^- con una composición establecida en trabajos anteriores^[12-14]. Una de las contribuciones más importantes de esta investigación es la sustitución del HF por sales fluoradas de sodio y potasio, esto con el fin de mitigar el impacto que causa este ácido a la salud y al medio ambiente. Para cumplir con estas expectativas se proponen tres mezclas decapantes para el acero inoxidable austenítico AISI 316L basadas en H_2O_2 introduciéndoles iones flúor, provenientes del HF, fluoruro de sodio (NaF) y fluoruro de potasio (KF) respectivamente. Se establecieron las condiciones óptimas de decapado de las mezclas propuestas por medio del estudio de la influencia de la temperatura y la concentración de iones férricos en la descomposición del H_2O_2 ; adicionalmente se evaluó cuantitativamente la eliminación de los óxidos presentes en el acero inoxidable austenítico.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizó un acero inoxidable austenítico AISI 316L de la empresa Thyssen Krupp Corporation de composición (% en peso): <0,026 C; <0,56 Si; <1,22 Mn; 0,022 P; 0,002 S; 16,7 Cr; 10,1 Ni; 2,06 Mo y el resto hierro (Fe). La lámina de acero inoxidable con espesor de 0,7 cm fue seccionada en pequeñas probetas

de 2,5 x 5,0 cm, con un área total expuesta de 25 cm² correspondiente a ambos lados de la probeta, posteriormente las probetas fueron lavadas con agua destilada y alcohol etílico para eliminar cualquier residuo. Para obtener condiciones similares a las obtenidas en los procesos industriales, las probetas fueron oxidadas a 1100 °C durante un tiempo de 3 h; después de este tiempo fue posible obtener una capa de óxido sobre la superficie de la probeta con un espesor de

13 μm y una ganancia en peso aproximada de 1,7 mg/cm².

Los óxidos generados durante el proceso de recocido fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) con un equipo Rigaku DMAX 2200 (radiación de Cu, 42 kV y 40 mA); los compuestos encontrados de acuerdo al Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) se indican en la tabla I [15].

Tabla I. Fases cristalinas presentes en la capa de óxidos sobre el acero inoxidable 316L después del tratamiento térmico

Table I. Phases crystallines of the oxides from 316L stainless steel after thermal treatment

Nombre	Fórmula	Tarjeta JCPDS ^[11]
Óxido de hierro y manganeso	Mn Fe ₂ O ₄	10-319
Óxido de hierro y cromo	Cr _{1,3} Fe _{0,7} O ₃	35-1112
Óxido de cromo y manganeso	Mn _{1,5} Cr _{1,5} O ₄	33-892
Hematita	Fe ₂ O ₃	13-534
Óxido de cromo	Cr ₂ O ₃	6-504
Aleación base	FeCr _{0,29} Ni _{0,16} C _{0,06}	33-397
Fe (ferrita)	Fe	6-696

2.2. Procesos de decapado

Decapado preliminar: las probetas recocidas de acero inoxidable 316L fueron decapadas mediante un proceso electroquímico utilizando una solución de sulfato de sodio (Na₂SO₄) al 15 % en peso a una temperatura de 70 °C. La densidad de corriente aplicada fue de 0,077 A/cm² durante un tiempo de 45 s [16 y 17].

Formulación de las mezclas decapantes: una mezcla decapante libre de ácido nítrico está constituida generalmente por una mezcla de ácidos, iones hierro, inhibidores y estabilizantes [18]. En este trabajo se propone el uso del H₂O₂ para sustituir el HNO₃, el empleo del H₂SO₄ debido a su carácter ácido y el aporte de los iones flúor (acomplejantes de los iones metálicos) se obtuvo del HF (mezcla I), del NaF (mezcla II) y del KF (mezcla III) (Tabla II).

Con el fin de establecer las condiciones óptimas de las mezclas y evitar una descomposición excesiva del H₂O₂ se evaluaron los siguientes parámetros:

- Efecto del ácido p-toluensulfónico (ApTS) como estabilizante del H₂O₂: se evaluó la descomposición del H₂O₂ en ausencia y presencia del ApTS. El estabilizante fue previamente disuelto en alcohol etílico (C₂H₅OH) con una relación en peso H₂O₂/ApTS de 5:100.

Tabla II. Composición de las tres mezclas decapantes propuestas

Table II. Composition of the three pickling mixtures

Mezcla	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	Iones flúor (M)		
			HF	NaF	KF
I	0,4	0,97	0,58		
II	0,4	0,97		0,58	
III	0,4	0,97			0,58

- Efecto de la temperatura: la descomposición del H₂O₂ en las mezclas decapantes fue evaluada a temperaturas de 25, 40, 50 y 60 °C.

Los ensayos (a) y (b) se realizaron en ausencia del acero inoxidable 316L a 25 °C ya que únicamente se evalúa la descomposición del H₂O₂.

- Efecto de los iones hierro: se determinó el efecto de la concentración de iones hierro y la velocidad de ataque al sustrato variando el contenido de sulfato férrico [Fe₂(SO₄)₃] en intervalos entre

5, 10, 20 y 40 g/l de iones Fe^{3+} . Este ensayo se realizó utilizando una probeta de acero inoxidable 316L inmersa en 250 ml de la mezcla a 25 °C; después de 1 h de ensayo las probetas fueron retiradas, secadas y pesadas en una balanza analítica con una precisión de $\pm 0,1 \times 10^{-3}$ g.

Todos los ensayos se realizaron a pH de 2,0 con agitación constante. La descomposición del H_2O_2 en las mezclas decapantes fue evaluada mediante valoración química utilizando permanganato potásico ($KMnO_4$) 0,1 N [19].

Decapado final: el acero inoxidable 316L previamente oxidado fue decapado sumergiendo las probetas en las tres mezclas propuestas durante tres intervalos de tiempos (3, 5 y 20 min) a 25 °C hasta asegurar la eliminación completa de la capa de óxidos. Durante el proceso de decapado se utilizó como inhibidor del acero inoxidable el ácido hidroxibenzoico (HBA) en una relación 5:100 con respecto al contenido del H_2O_2 en las tres mezclas decapantes. Después del decapado, las probetas fueron lavadas y secadas con aire a presión y pesadas en una balanza analítica para estimar el porcentaje de decapado final en cada una de las mezclas.

Caracterización de la superficie del acero después del decapado: se realizaron observaciones microscópicas de las probetas de acero utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips XL-30 con un detector de electrones secundarios a 20 kV. Se mantuvo una distancia de trabajo de 10 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los procesos de decapado comúnmente se realizan en dos etapas, la primera de ellas consiste en eliminar los óxidos superficiales externos (decapado preliminar); posteriormente, en la siguiente etapa se elimina la capa intermedia empobrecida en cromo que se encuentra adherida al metal base. A continuación se discuten los resultados obtenidos en ambas etapas.

3.1. Eliminación de óxidos superficiales externos en el acero inoxidable 316L

Durante esta etapa fue posible eliminar los óxidos ricos en cromo y manganeso de la superficie del acero inoxidable 316L. El tiempo óptimo del decapado preliminar se estableció en 45 s, obteniéndose acabados superficiales libres de éstos óxidos.

Después del decapado preliminar se realizaron observaciones microscópicas en el MEB (Fig. 1)

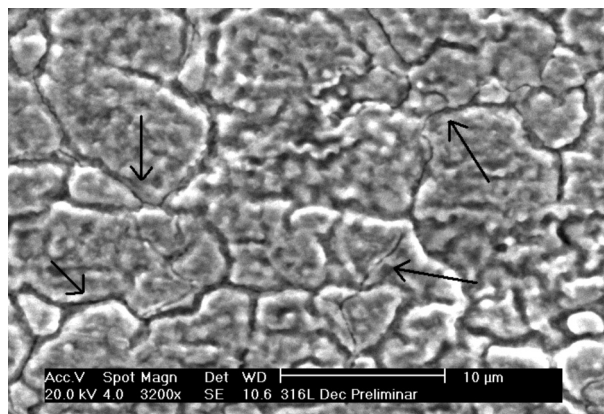


Figura 1. Aspecto superficial del acero inoxidable 316L decapado con una solución de Na_2SO_4 al 15 % y $0,077 A/cm^2$.

Figure 1. Superficial aspect of 316L stainless steel pickling with 15 % Na_2SO_4 solution and $0.077 A/cm^2$.

donde se muestra una evidencia de la capa remanente de óxidos empobrecidos en cromo con apariencia rugosa sobre la superficie del acero AISI 316L. En esta micrografía puede apreciarse la presencia de microgrietas (indicadas con flechas).

La formación de estas grietas es beneficiosa ya que debilitan la capa de óxido (empobrecida en cromo), permitiendo la difusión de las mezclas decapantes ácidas utilizadas en el decapado final. Durante este proceso también se obtiene un acabado superficial uniforme en toda la superficie del acero; esto permite una disminución en el tiempo del siguiente decapado [18].

Mediante análisis de MEB fue posible obtener el espesor aproximado de la capa de óxidos antes y después de realizarse el decapado preliminar; el porcentaje de eliminación de la capa una vez realizado el decapado preliminar fue de 54 % aproximadamente. Estos resultados fueron corroborados mediante determinaciones de pérdida de peso encontrándose porcentajes de eliminación del 66 %.

El remanente de la capa de óxidos (34 - 45 % aprox.) que aún no han sido eliminados del sustrato corresponden a los óxidos empobrecidos en cromo; éstos serán eliminados posteriormente en el decapado final.

3.2. Optimización de las mezclas decapantes ecológicas

Para la elaboración de una mezcla decapante libre de ácido nítrico es necesario definir las condiciones

óptimas para obtener un decapado eficiente. A continuación se exponen los resultados y parámetros analizados relacionados con las mezclas propuestas.

3.2.1. Efecto del estabilizante del H_2O_2

Los baños decapantes que contienen peróxidos poseen una estabilidad limitada como resultado de la presencia de metales que catalizan su descomposición, por lo tanto, en estas mezclas es necesario adicionar estabilizantes que disminuyan la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno. Se utilizó el ApTS como estabilizante del H_2O_2 debido al buen comportamiento que presenta en mezclas ecológicas, descrito anteriormente en otras investigaciones^[20-22]. En la figura 2 se muestra la descomposición del H_2O_2 en presencia y ausencia del estabilizante en las tres mezclas decapantes con respecto al tiempo.

Como puede observarse la ausencia del estabilizante ocasiona una importante pérdida de H_2O_2 ; en la mezcla I a tiempos menores de 180 min se observaron pérdidas cercanas al 50 % en peso, mientras que para las mezclas II y III, a ese mismo tiempo, las pérdidas fueron superiores al 70 % en peso.

Por el contrario, en presencia del ApTS en los primeros 80 min las tres mezclas mostraron pérdidas de H_2O_2 cercanas al 15 % de la concentración inicial. Una vez transcurridos los 200 min, la mezcla I mostró un comportamiento muy estable, con pérdidas del 20 % a los 400 min. Así mismo, las mezclas II y III muestran una tendencia muy similar, con pérdidas de aproximadamente el 32 %. Con estos resultados obtenidos se puede establecer que la relación H_2O_2 /ApTS 5:100 desempeña un buen papel como estabilizante del H_2O_2 .

3.2.2. Efecto de la temperatura

Las soluciones decapantes comúnmente utilizadas a base de HNO_3 -HF operan a temperaturas alrededor de los 50 °C. Para el sistema propuesto base H_2O_2 fue necesario determinar las temperaturas óptimas de operación de las mezclas decapantes en función de la estabilidad del H_2O_2 ^[5]. La figura 3 (a) muestra la pérdida de la concentración del H_2O_2 en función del tiempo a distintas temperaturas utilizando la mezcla decapante I.

Como puede apreciarse a 25 °C las tres mezclas presentaron su mejor comportamiento ya que aun

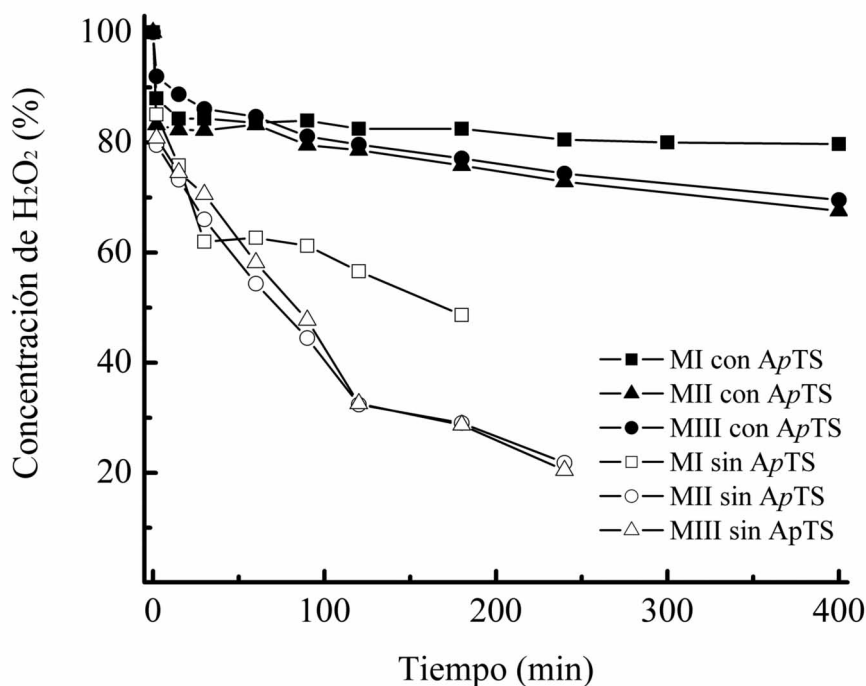


Figura 2. Concentración del H_2O_2 en función del tiempo en presencia y ausencia de ApTS en las mezclas decapantes I, II y III a 25 °C.

Figure 2. H_2O_2 concentration vs. time at 25 °C in pickling mixture I, II and III in the presence and absence of ApTS.

después de 300 min de ensayo la pérdida de concentración fue aproximadamente de 20 %. Con estas concentraciones de H_2O_2 y con estos tiempos, es posible alcanzar una buena estabilidad del peróxido en las mezclas decapantes.

Por el contrario al incrementar la temperatura

a 60 °C en ambas figuras, 3 (a) y 3 (b), se observa un descenso rápido en la concentración del H_2O_2 , alcanzando pérdidas cercanas al 100 % en tiempos inferiores a 140 min. Con respecto a la temperatura de 40 °C, el mejor comportamiento lo presentó la mezcla I ya que se logra una estabilidad aproximada

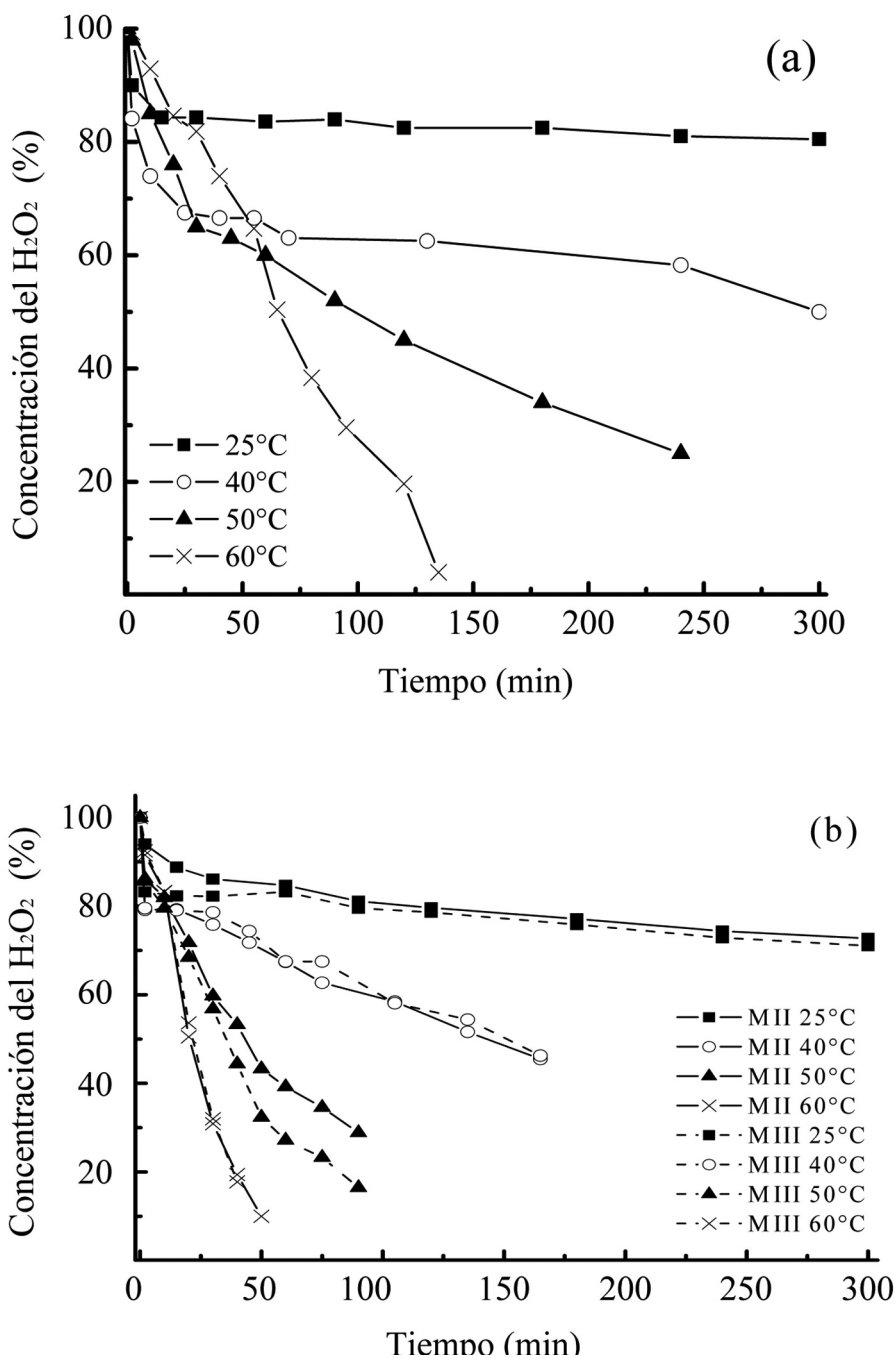


Figura 3. Concentración del H_2O_2 en función del tiempo utilizando diferentes temperaturas en la mezcla decapante I (a) y en las mezclas decapantes II y III (b).

Figure 3. H_2O_2 concentration vs. time as function of temperature using mixture I (a), mixtures II and III (b).

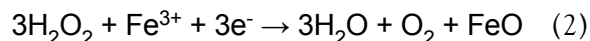
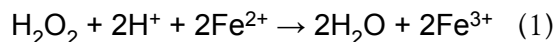
del 50 % a los 300 min. Sin embargo, este porcentaje alcanzado a esta temperatura requerirá de tiempos más largos de decapado para la eliminación de las capas de óxido en los aceros, ya que la concentración de H₂O₂ se encuentra mermada en un 50 %.

Puede observarse que la descomposición del peróxido de hidrógeno depende fuertemente de la temperatura, conforme ésta se incrementa la pérdida de H₂O₂ aumenta considerablemente. Con estos resultados obtenidos fue posible proponer 25 °C como una temperatura óptima de decapado.

3.2.3. Efecto de los iones hierro

La figura 4 muestra la variación de la estabilidad del H₂O₂ en función del tiempo variando el contenido de iones Fe³⁺ en la mezcla decapante I. Se muestra que a concentraciones menores o iguales a 20 g/l de Fe³⁺ la disminución en el contenido del H₂O₂ es inferior al 14 % después de 90 min. Sin embargo, al incrementar el contenido de Fe³⁺ a 40 g/l, la pérdida del H₂O₂ alcanza valores cercanos al 35 %.

Este comportamiento se debe a que los iones Fe³⁺ catalizan la descomposición del H₂O₂ de acuerdo a las siguientes reacciones^[12 y 15] (Ecs. (1) y (2)):



El ión Fe³⁺ actúa como un agente oxidante en las mezclas decapantes ecológicas: es necesario que al menos el 55 % del hierro disuelto en la mezcla se encuentre en forma de iones Fe³⁺ [20].

De acuerdo con los resultados anteriores, 20 g/l de iones Fe³⁺ pueden definirse como la concentración adecuada en un baño de decapado, lográndose una buena estabilidad del H₂O₂ y favoreciendo el equilibrio de la relación [Fe²⁺]/[Fe³⁺] durante el proceso de decapado.

3.2.4. Velocidad de ataque al sustrato

Para evaluar la agresividad de las tres mezclas decapantes, se realizó un decapado a una probeta de acero inoxidable libre de óxidos. Esto nos permite conocer la disolución del sustrato en las distintas mezclas conteniendo 20 g/l de iones Fe³⁺; este fenómeno se describe en la figura 5.

Se observa que la velocidad de ataque al acero inoxidable 316L (sustrato) con la mezcla I, presenta velocidades de 84 mdd; mientras que al utilizar las

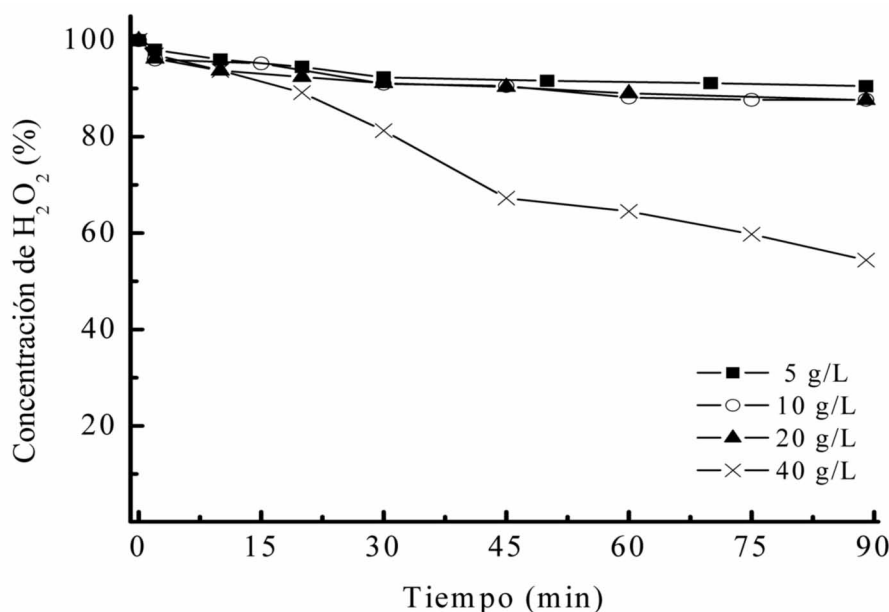


Figura 4. Concentración del H₂O₂ en función del tiempo utilizando diferentes concentraciones de iones Fe³⁺ en la mezcla decapante I.

Figure 4. H₂O₂ concentration vs. time in function of ferric ions using mixture I.

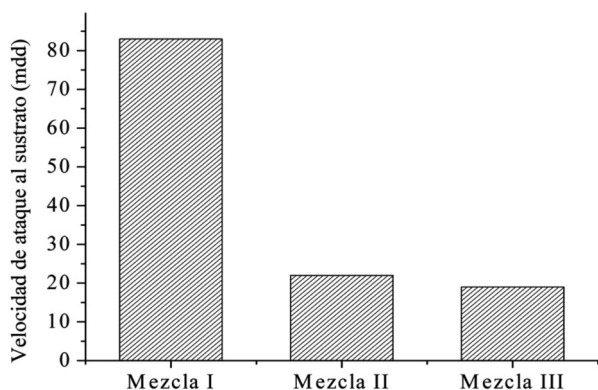
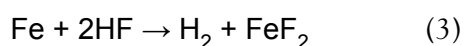


Figura 5. Velocidad de ataque al sustrato (mdd) a una concentración de iones Fe^{3+} de 20 g/l en un acero inoxidable AISI 316L después de 1 h de inmersión en las mezclas decapantes a 50 °C.

Figure 5. Pickling rate of 316L stainless steel vs. ferric ion (20 g/l) after 1 h of immersion in different mixtures at 50 °C.

mezclas II y III alcanzan valores inferiores a 20 mdd en ambos casos.

Estos resultados nos demuestran que, a pesar de que las concentraciones de iones flúor son iguales en las tres mezclas (0,58 M), el comportamiento es muy diferente cuando el ión flúor proviene del HF. La presencia del HF incrementa la cinética de disolución del sustrato, de acuerdo con la siguiente reacción^[13 y 23] (Ec. (3)):



Debido a la agresividad propia del carácter ácido de una mezcla decapante al sustrato metálico, resulta imprescindible la adición a las mezclas de un inhibidor adecuado que disminuya este efecto; para estas mezclas se utilizó en el proceso de decapado el ácido hidroxibenzoico (HBA) previamente citado^[24].

Por otro lado el comportamiento de las mezclas II y III es atribuido a que carecen de los iones H^+ , disminuyendo considerablemente la cinética de disolución del sustrato.

3.3. Decapado final del acero inoxidable 316L

Una vez establecidas las condiciones de trabajo de las mezclas decapantes empleando ApTS como estabilizante del H_2O_2 , una concentración de iones Fe^{3+}

de 20 g/l y una temperatura de 25 °C, se procedió a realizar el decapado final a fin de eliminar los óxidos remanentes empobrecidos en cromo (aprox. el 34 % en peso). Los tiempos de decapado variaron entre 3, 5 y 20 min respectivamente.

La figura 6 muestra el porcentaje de eliminación de óxidos obtenidos a diferentes tiempos de decapado. Como puede observarse la mezcla I alcanza un 100 % de eliminación de óxidos a los 300 s, mientras que la mezcla II y la mezcla III a este tiempo lograron eliminar solo el 50 % de los óxidos totales. Para estas últimas mezclas se incrementó el tiempo de decapado hasta 1200 s (20 min) alcanzando con la mezcla II y III porcentajes entre 70 y 80 % de eliminación de óxidos; sin embargo, este tiempo no fue suficiente para alcanzar el 100 % logrado con la mezcla I.

La presencia del HF en las mezclas decapantes actúa en el proceso de disolución de los óxidos de diversas formas: es un agente activo y aporta iones hidrógeno (H^+) a la solución, es un agente acomplejante de los iones Fe^{3+} y Cr^{3+} , estabiliza el potencial redox de la solución y es un efectivo despasivador de la película pasiva de las mezclas de óxidos de hierro^[25].

El buen comportamiento de la mezcla I es atribuido a la presencia del HF libre en solución, es decir el HF que no forma parte de los complejos metálicos FeF_2 y FeF_3 que se forman durante el decapado; algunos investigadores han encontrado que aproximadamente el 72 % del HF forma complejos metálicos de acuerdo a las reacciones, ver ecuaciones (4), (5) y (6), mientras que el 28 % restante permanece como HF libre^[26].

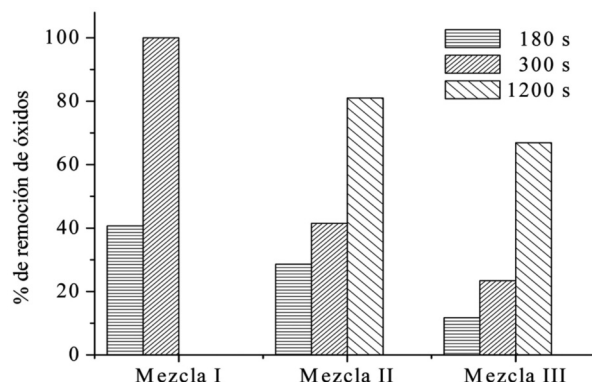
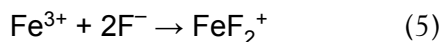
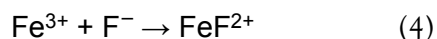


Figura 6. Porcentaje de eliminación de óxidos después de 180, 300 y 1200 s de inmersión en cada una de las mezclas decapantes.

Figure 6. Oxides removal percentage after 180, 300 and 1200 s of immersion in ecological pickling mixtures.



Sin embargo, en las mezclas II y III puede notarse el bajo rendimiento en la eliminación de la capa de óxidos empobrecida en cromo durante el proceso de decapado; esto puede atribuirse directamente a la ausencia de iones H^+ provenientes del HF libre. Aun cuando el contenido de iones F^- es igual en todas las mezclas, la presencia del HF en forma libre juega un papel muy importante en la disolución de la capa de óxidos.

La figura 7 muestra la apariencia del acero inoxidable 316L después de haber sido decapado con las tres mezclas propuestas durante un tiempo de 300 s. Las micrografías a 1600 aumentos fueron obtenidas con el MEB usando el detector de electrones secundarios (SE).

Al realizar el decapado con la mezcla I se obtiene una superficie libre de óxidos. Se puede observar una superficie regular con los granos del acero inoxidable perfectamente delimitados y limpios

(Fig. 7 (a)). Por el contrario, en el caso de las mezclas II y III, (Figs. 7 (b) y (c)), la superficie obtenida es irregular y rugosa; la capa de óxidos empobrecidos en cromo aún cubre la superficie del acero inoxidable. Se comprueba mediante MEB que aun cuando comienza la formación de límites de grano en algunas zonas durante este tiempo (300 s), todavía no se ha conseguido eliminar completamente la capa de óxidos. En el extremo superior derecho de la figura 7(c), se aprecia una región donde la capa de óxido permanece sin alterarse, no se alcanzan a distinguir los límites de grano del acero inoxidable 316L.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de decapado preliminar electroquímico basado en una solución de sulfato de sodio permitió eliminar aproximadamente el 65 % de los óxidos superficiales del acero inoxidable 316L.
- Se establecieron las condiciones óptimas en la composición de la mezcla decapante ecológica que permitieron estabilizar el H_2O_2 durante un

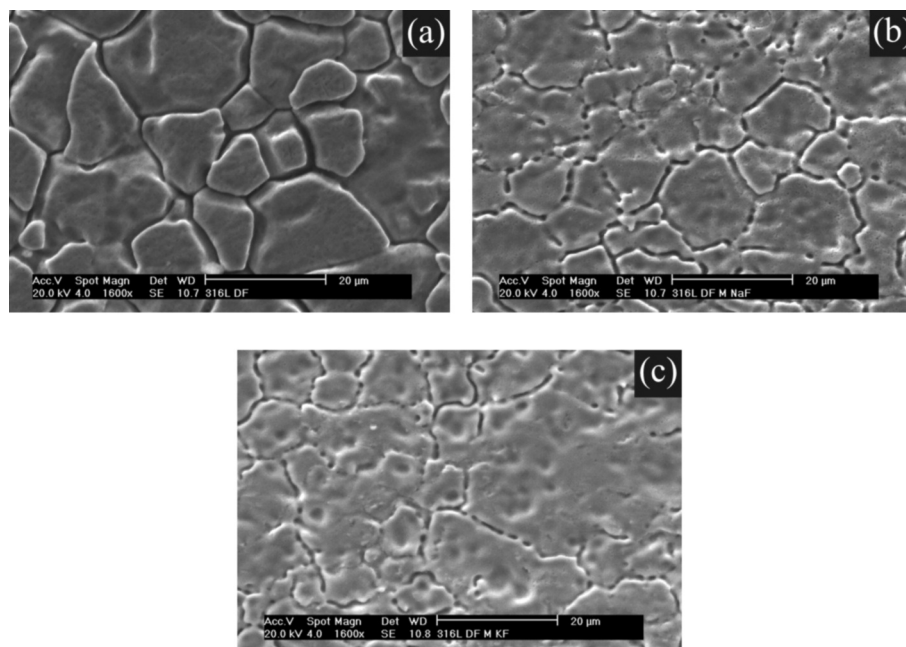


Figura 7. Micrografías MEB de la superficie del acero inoxidable 316L (1600X) después de ser decapado durante 300 s con las mezclas decapantes I (a), II (b) y III (c).

Figure 7. Superficial aspect of 316L stainless steel (1600X) after pickling process during 300 s with mixtures: I (a), II (b) and III (c).

tiempo suficiente para realizar el proceso de decapado final.

- Las mezclas decapantes ecológicas resultaron ser apropiadas para utilizarse en el proceso de decapado del acero inoxidable 316L. La mezcla que contiene iones flúor proveniente del HF (mezcla I) fue la única capaz de eliminar el 100 % de los óxidos empobrecidos en cromo en tiempos aceptables.
- Las mezclas compuestas a base de iones flúor provenientes de las sales (mezclas II y III) fueron capaces de disolver parcialmente la capa de óxidos empobrecidos en cromo probablemente debido a su capacidad de acomplejar los iones Fe^{2+} , sin embargo, se requieren tiempos mayores de decapado para favorecer la disolución de estos óxidos.
- El empleo de sales fluoradas puede ser una alternativa como fuente de iones flúor en las mezclas decapantes, para eliminar parcialmente el contenido de HF.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Química C. Hernández Galván su apoyo en la interpretación de los análisis de difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- [1] L.F. Li y P. Celis, *Can. Metall. Quart.* 42 (2003) 365-376.
- [2] B.S. Covino, J.V. Scalera y P.M. Favis, *Pickling of Stainless Steels – A Review*, Bureau of Mines, Department of the Interior, EE.UU., 1984, pp. 1-15.
- [3] L.F. Li, P. Caenen, D. Vaes, G. Meers, C. Dhondt y J. Celis, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1.307-1.324.
- [4] F.H. Stott y F.I. Wei, *Mat. Sci. Tech. Ser.* 5 (1989) 1.140-1.147.
- [5] R.M. Hudson, R.J. Joniec y S.R. Shatynski, *Metals Handbook 5*, ASM International, 9th Ed., EE.UU., 1990, pp. 68-82.
- [6] P. Gümpel, M. Käber, K. Neumann, W. Racky y H.J. Grabke, *Stainless Steels 96: Proc. of the 2nd Europ. Congress*, Dusseldorf, Alemania, 1996, pp. 79-82.
- [7] A.M. Al-Mayouf, A.K. Al-Ameery y A.A. Al-Suhybani, *Brit. Corros. J.* 36 (2001) 127-132.
- [8] B. Schmidt, R. Wolters, J. Kaplin, T. Schneiker, M.A. Lobo-Recio, F.A. López, A. López-Delgado y F.J. Alguacil, *Desalination* 211 (2007) 64-71.
- [9] M. Zavattoni, *American*, Patent, US 5785765 (1998).
- [10] B. Wasserbauer y E. Braun, *American*, Patent, US 6250314 (2001).
- [11] W.C. Shumb, C.N. Satterfield y R.L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*. Ed. American Chemical Society, Reinhold Publishing Corporation, New York, EE.UU., 1955.
- [12] L. Narváez, E. Cano y J.M. Bastidas, *Mater. Corros.* 54 (2003) 84-87.
- [13] L. Narváez, E. Cano y J.M. Bastidas, *Corros.* 61 (2005) 21-29.
- [14] L. Narváez, E. Cano y D.M. Bastidas, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 499-506.
- [15] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Database PDF-4 +2005, International Centre for Diffraction Data, 2005.
- [16] Y.U. Kim, D.R. Zaremski y C.S. Hertzler, *American*, Patent, US 5490908 (1996).
- [17] D.R. Zaremski, *American*, Patent, US 4363709 (1982).
- [18] C. Pedrazzini y P. Giordani, *American*, Patent, US 6068001 (2000).
- [19] P.L. Moratilla, *European*, Patent, EP2099027 (1997).
- [20] M. Bianchi, *American*, Patent, US 5908511 (1999).
- [21] S.J. Colgan, N.J. Sanders y F. Colin, *American*, Patent, US 6126755 (2000).
- [22] C. Fontana, *American*, Patent, US 5538152 (1996).
- [23] J.P. Malingriaux y Ph. Morleghem, *Rev. Metall. Paris* 10 (2000) 1.177-1.185.
- [24] L. Narvaez, E. Cano, J.M. Bastidas y P.P. Gómez, *Rev. Metal. Vol. Ext.* (2005) 417-422.
- [25] C. Donik, *Mater. Technol.* 45-4 (2011) 329-333.
- [26] J.L. Gálvez, J. Dufour, C. Negro y F. López-Mateos, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 135-145.