

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ACEROS INOXIDABLES 410 Y 304 EN SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO DE ACEITE PARA TRANSMISIÓN.

Electrochemical Corrosion of Stainless Steel 410 and 304 Cooling System for Transmission of Oil

RESUMEN

En este trabajo se analizan las causas y grado de corrosión que se presenta en la parte externa de los intercambiadores de calor de aceite para transmisión automática, elaborados con placas de acero inoxidable 304 o 410. Se determinó la velocidad de corrosión de los especímenes empleando la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal, con un sistema de tres electrodos y tres medios de exposición (H_2O , solución salina usada por la industria automotriz (OY) y anticongelante automotriz) a 25 y 60°C. Se observó que el acero inoxidable 304 contaminado con cobre presenta una cinética de corrosión mayor que el mismo acero no contaminado y que el acero 410 no contaminado con cobre.

PALABRAS CLAVES: 304SS, 410SS, Celda de Picado, Solución OY, Técnicas Electroquímicas.

ABSTRACT

This paper examines the causes and extent of corrosion that occurs on the outside of the heat exchangers for oil automatic transmission, made from stainless steel plates 304 or 410. It was determined the corrosion rate of specimens using the technique of electrochemical linear polarization resistance, with a system of three electrodes and three media exposure (H_2O solution of OY and automotive antifreeze) 25 and 60 ° C. It was noted that the 304 stainless steel with copper contaminated a kinetic corrosion than the steel that is not polluted and that 410 steel is not contaminated by copper.

KEYWORDS: 304SS, 410SS, Pitting Cells, OY solution, Electrochemical Techniques.

JORGE PEDRO GARCÍA C.

Ingeniero Civil, M.Sc.
Candidato a Doctor.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
jorge.garcia@cimav.edu.mx

CITALLI GAONA T.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Investigador Titular C.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
citalli.gaona@cimav.edu.mx

VICTOR OROZCO C.

Ingeniero Mecánico, M.Sc.
Técnico Titular.
Centro de investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
victor.orozco@cimav.edu.mx

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.
Profesor Asistente.
Facultad de Ingeniería Mecánica.
Universidad Tecnológica de Pereira.
josetris@utp.edu.co

MIRIAM TERRAZAD G.

Ingeniera de Materiales
Candidato a Magister en Ciencia de
Materiales.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
Miriam.terrazas@cimav.edu.mx

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la industria automotriz, el tema del diseño de los vehículos se encamina rápidamente hacia el uso de las técnicas propuestas en el estado del arte. El propósito del sistema de enfriamiento de un vehículo es asegurar que el motor y la transmisión automática permanezcan a la temperatura de operación más eficiente [1].

La transmisión se conecta a la parte posterior del motor y dirige el poder de éste al diferencial. Una transmisión automática puede cambiar de engrane empleando un complicado juego de componentes que utilizan el flujo de aceite que actúa en los álabes de la turbina. Durante este proceso se genera calor debido a la fricción del fluido

agitándose dentro del convertidor de torque y, de la fricción creada por el movimiento de los discos del embrague, los engranes y demás partes relacionadas. El enfriamiento del aceite de la transmisión (ATF) es de suma importancia. Normalmente, el aceite recircula hacia un intercambiador de calor en la parte baja del radiador (figuras 1 y 2) [4].

Dado que, los radiadores de los carros son susceptibles a fallar debido a los productos de corrosión bajo condiciones normales de uso, el mecanismo por el cual el sistema de enfriamiento falla y métodos de limpieza han sido investigados. En áreas con condiciones de clima cálido, la formación de depósitos toma lugar más fácilmente. En estos casos, es necesaria la limpieza de

impurezas de los radiadores de los carros para asegurar el buen funcionamiento de dicho intercambiador de calor. En la práctica, la limpieza de las impurezas de los radiadores incluye removedores de herrumbre comerciales de ácido clorhídrico concentrado los cuales son usualmente reutilizados [6].



Figura 1. Vista Frontal de un radiador.

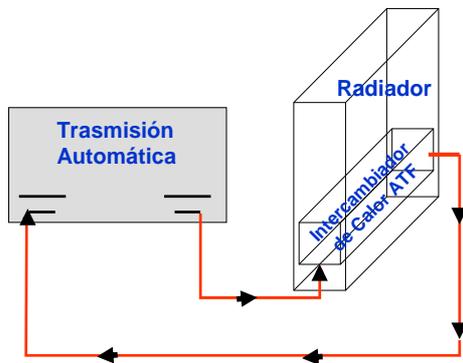


Figura 2. Esquema de la ruta del aceite ATF durante el proceso de enfriamiento.

El proceso de fabricación de los intercambiadores de calor para aceite ATF, se realiza mediante el soldado de diversos paneles en un horno eléctrico, lo cual, se realiza formando varios sándwich de placas que pueden ser de acero inoxidable (capa externa), una placa de cobre (elemento empleado para soldar) y un panel de acero al carbono (elemento interno del intercambiador de calor). Cada sándwich a la vez es soldado con otro sándwich mediante una rejilla de cobre (figura 3)) para formar finalmente una serie de paneles destinados a enfriar el aceite proveniente de la transmisión automática (figura 4). Dicha rejilla de cobre, al ser fundida provoca un cierto grado de contaminación de las placas de acero inoxidable.

Con respecto a la adición de cobre, su uso como un elemento aleante en los aceros inoxidables austeníticos puede ser considerado beneficioso por numerosas razones. Es bien conocido que el cobre estabiliza la austenita, haciendo posible la reducción del Níquel contenido en la aleación, con lo cual se ocasiona un significativo ahorro económico debido al bajo contenido de níquel. Adicionalmente, el cobre es un buen estabilizador para la transformación martensítica en los aceros inoxidables, proporcionando una austenita más estable y aumentando la conformabilidad de la aleación. En adición, el cobre ha sido seleccionado para aumentar

considerablemente la resistencia a la corrosión general de los aceros inoxidables en medios sulfúricos. Algunos autores han apuntado que el mecanismo del efecto benéfico del cobre está basado en la supresión de la disolución anódica por la deposición de cobre elemental en la superficie del acero inmerso en el medio corrosivo [7].

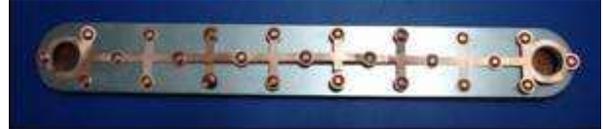


Figura 3. Rejilla de cobre sobre la que se realiza el proceso de soldadura de los paneles.



Figura 4. Intercambiador de Calor para el Aceite de Transmisión Automática.

Actualmente no hay duda acerca del efecto protector que tiene el cobre sobre el comportamiento corrosivo de los aceros inoxidables austeníticos en soluciones de ácido sulfúrico. La presencia del cobre en aceros níquel-cromo facilita su pasivación. El cobre actúa como un componente catódico de las aleaciones reduciendo el sobrepotaje de la reacción catódica, y facilitando la transición de las aleaciones del acero de un rango activo a un rango pasivo. Aunque el efecto del cobre y de otros metales nobles en la transición activo-pasivo es bien conocido, la influencia del cobre en la estabilización de una película pasiva no es suficientemente reconocida [5].

Sin embargo, la influencia del cobre en el comportamiento de corrosión localizada de estos materiales no está bien establecida y existe cierta controversia en la literatura con respecto a la composición del acero inoxidable y las condiciones experimentales (pH, temperatura, concentración de cloruro, etc.). Algunos autores han reportado que el Cu tiene un efecto benéfico en el rango de corrosión y en los potenciales de picado y de hendidura; otros han hecho notar que éste tiene un efecto negativo en los niveles de corrosión y en el valor del potencial de picado. Sourisseau sugirió recientemente que si el Cu se agrega como un elemento aleante en los aceros inoxidables austeníticos, podrían disminuir los niveles de disolución en soluciones de ácido clorhídrico, reduciendo así los rangos de propagación de la picadura, y pudiendo inhibir el efecto dañino de las especies sulfurosas disueltas al inicio del picado, a través de la formación de sulfatos de cobre insolubles; por otra parte, se podría impedir la repasivación de la picadura promoviendo la estabilización de la picaduras a menores potenciales de picado, cuando el potencial en la base de la picadura es

más catódico que el de la disolución de cobre en el electrolito[7].

Se ha establecido que el Cu mejora la resistencia a la corrosión por picadura mediante la redepositación de cobre disuelto previamente. De acuerdo con estos estudios, una vez alcanzado el potencial de picado, el Cu disminuye la densidad de corriente de disolución y reduce el nivel de corrosión como consecuencia de la pasivación de las picaduras activas causadas por el enriquecimiento con cobre de la superficie del acero inoxidable. Hermas et. al. concluyeron que las adiciones de cobre disminuyen el nivel de corrosión y la disolución del acero inoxidable en soluciones de ácido clorhídrico diluido, como resultado de la acumulación de cobre metálico en la superficie, y la formación posterior de CuCl, el cual protege la capa oxidada. Ujiro et al. mostraron, en una comparación del papel que juega el cobre en el acero inoxidable en soluciones ácidas, que el efecto protector del cobre metálico redepositado en la superficie activa de la aleación también puede ocurrir en un medio con ácido clorhídrico, pero es menos efectivo ya que la presencia de los iones Cl disminuye la estabilidad de los depósitos, que se disuelven como CuCl₂ en soluciones con un pH bajo y concentración alta de cloruros [7].

La solubilidad del cobre en la austenita es relativamente elevada (4%), mientras que la solubilidad del cobre en la ferrita es baja (0.2%). Dependiendo del contenido de cobre y el tratamiento térmico, la precipitación de la fase- σ ocurre en los aceros inoxidables austenítico-ferríticos y ferríticos. Los granos pequeños de esta fase contienen por encima del 96% de Cu. La presencia de la fase- σ en la ferrita incrementa la dureza de los aceros ferríticos. Las inclusiones dispersas de esta fase pueden influir en la estabilidad de la película pasiva y por lo tanto hacer susceptible la ferrita a corrosión por picaduras. Este efecto ha sido observado en el caso de acero inoxidables ferríticos y ferrítico-austeníticos [5].

En el presente trabajo, se analiza el grado de corrosión y la causa, que presentan en su parte externa los intercambiadores de calor de aceite para transmisión automática. Dichos intercambiadores de calor en su parte externa son fabricados de acero inoxidable 304 y 310, sin embargo dichos aceros pueden estar sometidos a una cierta contaminación por cobre durante el proceso de fabricación de los intercambiadores de calor. Para analizar lo anterior, se hizo uso de técnicas electroquímicas, microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido

Inicialmente fueron inspeccionados en sección transversal los intercambiadores de calor mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, con el fin de

determinar si existía contaminación por cobre superficial e internamente.

2.2. Determinación de Velocidad de Corrosión

Para este estudio se empleó la técnica electroquímica Resistencia a la Polarización Lineal con los siguientes parámetros: barrido de potencial de ± 20 mV vs E_{corr} a una velocidad de barrido de 10 mV/min, haciendo uso de un potenciostato marca Solartron. Las temperaturas de experimentación fueron: T. Ambiente y 60 °C. Las soluciones de experimentación fueron: Agua Potable, Anticongelante (99.0 %) y una Solución Salina (solución OY), ver tabla 1.

| Reactivo Químico | | Cantidad (mg) |
|---------------------------------------|------------------|---------------|
| NaCl | Cloruro de Sodio | 224,4 |
| FeCl ₃ ,6H ₂ O | Cloruro Férrico | 145,3 |
| CuCl ₂ , 2H ₂ O | Cloruro Cúprico | 2,7 |
| NaSO ₄ | Sulfato de Sodio | 88,8 |

Tabla1. Composición de las soluciones empleadas

El arreglo experimental consistió en una celda de picado (ver figura 5), con un arreglo experimental de 3 electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia (calomelanos) y electrodo auxiliar (grafito).



Figura 5. Celda de Picado. Arreglo Experimental.

2.3. Preparación de Muestras.

Se evaluaron 4 tipos de materiales: acero inoxidable 304, cobre al 99% y muestras de acero inoxidable 304 y 310 de un intercambiador de calor con posible contaminación con cobre. La preparación de las muestras consistió en seccionar los intercambiadores de calor mediante un disco de diamante (ver figura 6) y limpiar con un solvente orgánico la zona a ser evaluada en la celda de picado (ver figura 7).



del cobre sobre las placas que están involucradas en el proceso de soldadura.

Figura 6. Corte de los Intercambiadores de Calor.

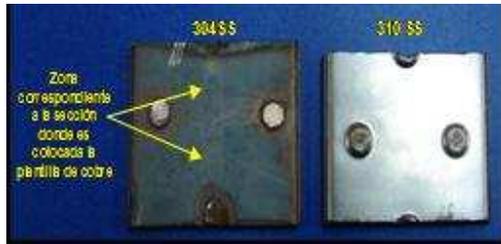


Figura 7. Electrodo de Trabajo.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido.

Mediante microscopía óptica, se pudo observar en sección transversal la presencia de una película superficial sobre la placa de acero inoxidable 304 del intercambiador de calor, la cual, contiene partículas de cobre en la superficie (ver figura 8). Dicha zona corresponde a la sección donde se coloca la plantilla de cobre, en el proceso mediante el cual, se realiza la soldadura de los elementos de dicho intercambiador de calor. La presencia de dichas partículas de cobre puede impactar en la resistencia a la corrosión del 304SS, ya que existe la probabilidad de generación de pares galvánicos entre el cobre y el acero inoxidable, provocando que la resistencia a la corrosión teórica del acero inoxidable disminuya.



Figura 8. Sección transversal de la zona colocada en plantilla de cobre, con la cual, se realiza el proceso de los elementos del intercambiador de calor de acero inoxidable 304.

En la figura 9, se puede observar como el cobre se difunde hacia las placas de 304SS involucradas en el proceso de soldadura, provocando una contaminación por cobre en la matriz de dichas placas. En la sección transversal del intercambiador de calor de 310SS (ver figura 10), no se aprecia la presencia de dicha película superficial sobre la placa de acero inoxidable, ni difusión



Figura 9. Sección Transversal del Intercambiador de Calor 304SS.

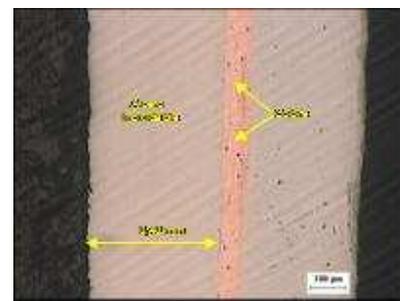


Figura 10. Sección Transversal del Intercambiador de Calor 410SS.

Mediante Microscopía electrónica de barrido se confirmó que el intercambiador de calor de 304SS presentaba una película superficial con partículas de cobre, tal como se puede observar en la figura 11, donde en la imagen correspondiente a la distribución de cobre en el mapeo, se observa un incremento en el porcentaje de cobre en dicha película superficial. Así mismo, se observa que existe un cierto grado de contaminación de cobre en la matriz del acero inoxidable, tal como se puede observar en la imagen correspondiente a la distribución del cobre en el mapeo, existiendo una distribución uniforme de cobre sobre el acero inoxidable. En la figura 12, se puede observar la distribución de Fe, Cr y Ni en la sección transversal del intercambiador de calor de 310SS. En dicho mapeo, no se presenta la distribución de cobre ya que no se detectó cobre en la matriz del acero inoxidable.

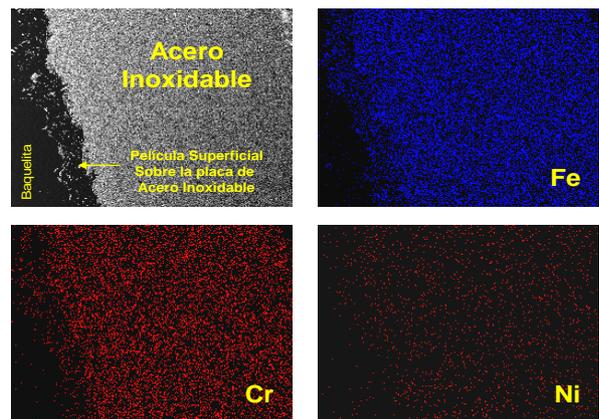


Figura 11. Mapeo elemental en sección transversal del intercambiador de calor de 304SS

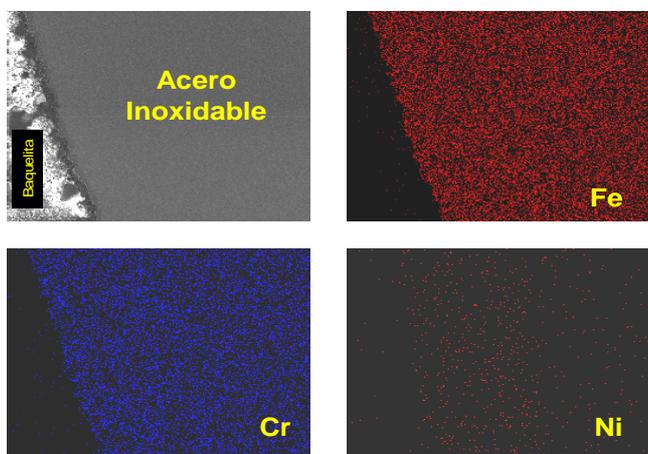


Figura 12. Mapeo elemental en sección transversal del Intercambiador de Calor 410SS

En la figura 13 se observan los resultados de exponer los cuatro materiales en las diversas combinaciones de experimentación.

En dicha figura se puede observar que el intercambiador de calor de 304SS, presenta una alteración en sus resistencias a la corrosión en las diversas combinaciones de experimentación, debidas a un cierto grado de contaminación por cobre superficial (barras verdes). Al comparar la cinética de corrosión con respecto a la muestra de 304SS libre de contacto con el cobre (barras amarillas), se observa un incremento bastante notable en dicha propiedad. Esta alteración se puede atribuir a la posible formación de pares galvánicos entre la placa de acero inoxidable y las partículas de cobre.

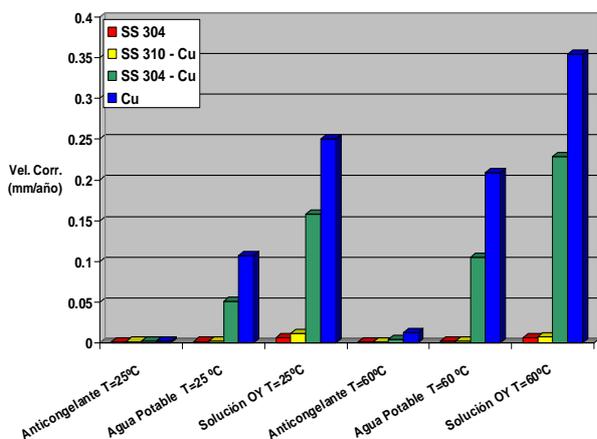


Figura 13. Resultados de las pruebas electroquímicas.

Lo anterior se ratifica en el intercambiador de calor de 310SS, que aunque se considere un acero inoxidable de menor resistencia a la corrosión bajo estas condiciones de experimentación, al no presentar contaminación con cobre según los análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido, presentó una cinética mucho menor que el 304SS; lo cual permite concluir que la presencia de un cierto grado de contaminación superficial de cobre en un intercambiador de calor de 304SS disminuye la resistencia del acero inoxidable bajo condiciones normales de operación en un sistema de enfriamiento para aceite de transmisión automática.

4. CONCLUSIONES

- El acero inoxidable 304SS, es susceptible a disminuir su resistencia en soluciones salinas al presentar un cierto grado de contaminación superficial mediante partículas de cobre.
- Los parámetros empleados en el proceso de fabricación para sistemas de enfriamiento de aceite para transmisión automática (temperatura, presión, tiempo, etc.), son una fuente importante para producir contaminación por cobre en las placas externas de dichos sistemas de enfriamiento.
- Mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal, se determinó la velocidad de corrosión, siendo la aleación 304 contaminada con cobre más susceptible al ataque corrosivo (mayor velocidad de corrosión) que la aleación 410, que presento menores valores de velocidad de corrosión.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Hak Jun Kim, Charn-Jung Kim. Análisis numérico para el módulo de enfriamiento relacionado con el sistema de aire acondicionado de los automóviles. Applied Thermal engineering xxx (2008) xxx-xxx

[2] Ruchuan Yin. Carburization of 310 stainless steel exposed at 800–1100 °C in 2%CH₄/H₂ gas mixture. Corrosion Science 47 (2005) 1896–1910

[3] S.S. Mahmoud. Electrochemical studies of pitting corrosion of Cu–Fe alloy in sodium chloride solutions. *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2008) xxx–xxx

[4] *Roscommon Equipment Center*. National Association of State Foresters *in Cooperation with Michigan's Forest Fire Experiment Station*. Automatic Transmission Fluid Overheating: New Jersey Forest Fire Service's. Solution to High Temperature Problems in Ford F-350 and F-450 REC Newsnote #15 Automatic Transmission Basics

[5] Jacek Banas A., Andrzej Mazurkiewicz. The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic–austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering A277* (2000) 183–191

[6] Mahmoud A. Rabah. Recovery of iron and copper from spent HCl used to clean up dirty car radiators. *Hydrometallurgy* 56_2000.75–92

[7] A. Pardo, M.C. Merino, M. Carboneras, A.E. Coy, R. Arrabal. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. *Corrosion Science* 49 (2007) 510–525.