

16 JUN 1960

258599

P - 19.672

Case S.59/22



258599

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE, entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO DE PROTECCION DE LOS METALES Y DE LAS ALEACIONES CONTRA LA ACCION CORROSIVA DE LAS SALMUERAS DE CLORURO DE CALCIO Y/O DE CLORURO DE SODIO".

El presente invento se refiere a un procedimiento de protección de los metales y de las aleaciones contra la acción corrosiva de las salmueras de cloruro de calcio y de cloruro de sodio.

Los principales empleos del cloruro de calcio y del cloruro de sodio plantean problemas de corrosión; la corrosión depende de la naturaleza de los metales en contacto, de la naturaleza de la sal, del contenido en oxígeno, de la temperatura, del pH y de la presencia de inhibidores en las soluciones.

Se han preconizado numerosas fórmulas de composiciones inhibidores. Es difícil, sin embargo, apreciar su eficacia frente a la corro-

258599



sión por las salmueras y dar una solución general a los diferentes problemas que se plantean por las razones siguientes:

- el fuerte contenido en cloruro de las salmueras restringe las posibilidades de utilización de algunos inhibidores usuales: tal es el caso para el nitrito de sodio, cuya concentración eficaz debería ser equivalente a la concentración en cloruro.

- ciertos inhibidores deben su eficacia a su carácter reductor; reaccionan con el oxígeno disuelto y eliminan así el principal agente de corrosión. La hidracina, el pirogalol y el sulfito pertenecen a esta categoría; su eficacia está subordinada, sin embargo, a las condiciones de aireación de las salmueras.

- numerosos inhibidores, aunque sean no-reductores, no son eficaces más que en solución desaireada.

Las sales de cinc, en particular el cloruro, tienen una eficacia limitada y provocan una corrosión en la línea de inmersión.

La eficacia de los cromatos o de los bicromatos es conocida desde hace tiempo. Sin embargo, la corrosión por picaduras es el inconveniente mayor de estos inhibidores. Para remediar esto, es necesario emplearlos en cantidades muy importantes.

Gracias a sus propiedades coloidales, el silicato de sodio tiene una influencia inhibidora sobre la corrosión del acero, del aluminio y del cinc en contacto con soluciones acuosas. Sin embargo, su acción inhibidora es bastante mediocre en las salmueras de cloruro de sodio o de cloruro de calcio. Cuando su contenido es demasiado escaso, la corrosión puede ser acelerada, por lo demás. Para que ejerza una acción inhibidora apreciable sobre la corrosión del acero por las salmueras, la concentración en $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$ ha de ser de por lo menos 2 gr/l.

En definitiva, ninguna composición simple se ha mostrado enteramente satisfactoria y es necesario recurrir a composiciones com-

258599



plejas que aseguren a la vez un poder inhibidor elevado y la ausencia de toda corrosión localizada.

5 Se ha descubierto que se pueden proteger eficazmente los metales y las aleaciones contra la acción corrosiva de las salmueras de cloruro de calcio y/o de cloruro de sodio introduciendo en estas salmueras mezclas de un silicato de metal alcalino y de una sal de cinc.

10 La adición de sales de cinc, por ejemplo de cloruro, permite conseguir un poder inhibidor mucho más elevado con una concentración en silicato inferior a la concentración de 2 gr/l necesaria cuando se emplea el silicato sólo.

15 La adición de un cromato de metal alcalino a la mezcla silicato de metal alcalino-sal de cinc, mejora todavía la eficacia de esta composición inhibidora. Sin embargo se producen corrosiones localizadas si la cantidad de cromato es insuficiente: la concentración mínima requerida depende del área de las superficies a proteger; no puede ser inferior a 5 gr. de $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{m}^2$. Si este área no puede ser evaluada a priori, es prudente no utilizar más que la mezcla binaria.

20 La composición "silicato de metal alcalino-sal de cinc" es preferible en solución diluida porque mantiene el metal en un estado de limpieza notable. La composición ternaria "sal de cinc-silicato de metal alcalino-cromato de metal alcalino" es más eficaz que la composición binaria para las salmueras concentradas.

25 Naturalmente, se puede añadir indiferentemente su cromato o un bicromato, ya sea de sodio o de potasio, y se puede introducir el cinc tanto en forma metálica como en forma de sales.

30 La adición de estas mezclas inhibidoras a las salmueras de cloruro de calcio y/o sodio es particularmente interesante, porque permite resolver el problema de la corrosión en todos los ámbitos de utilización de tales salmueras, especialmente la preparación de salmueras

258599



refrigerantes, las operaciones de hormigonado, la desecación de gas y la distribución como antigel para la fusión del hielo y de la nieve; está particularmente indicada en el caso de los productos a base de cloruro de calcio utilizadas para la estabilización de las sales y el tratamiento contra el polvo de las carreras, de los campos de juego, de los terrenos de deporte, de las explotaciones mineras subterráneas o de superficies, de las cenizas de las centrales eléctricas así como de todos los productos industriales polvorientos, en particular de los combustibles sólidos tales como carbones, coques, aglomerados, briquetas, lignitos. Gracias a la adición de estos inhibidores, se reduce en efecto la corrosión de todas las superficies metálicas puesta en contacto con las soluciones mismas o con los productos tratados con estas soluciones.

Los productos a base de cloruro de calcio que sirven para el tratamiento contra el polvo pueden contener, además del agente inhibidor, un agente humectante para asegurar la fijación del polvo sobre toda la superficie tratada. Los inhibidores pueden ser añadidos a la sal sódica de modo que la preparación de las soluciones y su uso ulterior no entrañen más que poca o ninguna corrosión. Pueden ser añadidos también en el momento de la disolución del producto sólido o en cualquier otra fase de la utilización del éste.

Pruebas de corrosión

Las salmueras de cloruro de sodio son preparadas a partir de sal bruta a la concentración de NaCl de 989,6 gr./kgr; las salmueras de cloruro de calcio se obtienen a partir de pajuelas cuyo contenido en CaCl_2 es de 770 a 800 gr/kgr.

Las probetas, de acero dulce, tienen dimensiones de 50 x 25 x 1 mm; sufren inicialmente un decapado catódico en ácido sulfúrico aproximadamente 5 N a 60 - 65° C, siendo la intensidad de la corriente de



258599

10 amperios.

5 Durante las pruebas de corrosión, las probetas, previamente colocadas, se suspenden de ganchos de vidrio y se sumergen completamente en matraces que contienen la salmuera, y se someten a una agitación continua; la aireación de las soluciones está asegurada por aberturas previstas en los tapones. La temperatura se mantiene a 20°C. Después de 10 días de prueba, las probetas son decapadas y pesadas de nuevo. Para evitar la disolución del metal durante el decapado, se añaden al baño decapante 50 cm³ de formol a 40% por litro de ácido sulfúrico 5 N.

10 Las velocidades de corrosión están expresadas en gr/m².d; el poder inhibidor de los productos de adición está dado en % por la fórmula:

$$\text{poder inhibidor} = 100 \frac{A - B}{A}$$

15 en la cual A y B son las velocidades de corrosión respectivas en ausencia y en presencia de inhibidor.

La tabla 1 da los resultados de las pruebas efectuadas.

258599



TABLA I

Salmuera	Adiciones, gr/l			Pérdida de paso gr/m ² . D.	Poder inhibidor %
	Silicato de sodio	Cloruro de cinc	Cromato de sodio		
Cloruro de sodio bruto	-	-	-	14,45	-
50 gr/l	0,25	-	-	19,80	-37,0
	0,50	-	-	20,40	-41,0
	1,00	-	-	6,05	+58,0
	2,00	-	-	4,70	+67,0
	4,00	-	-	3,74	+74,0
	0,50	0,50	-	0,88	+94,0
	1,00	-	0,50	1,25	+91,0
	0,50	0,50	0,50	0,25	+98,3
	0,50	0,50	0,25	0,48	+96,7
	0,50	0,50	0,10	0,42	+97,1
	1,00	0,50	0,25	0,66	+95,4
	1,00	0,50	0,10	0,49	+96,6
Cloruro de calcio en pajuelas	-	-	-	22,60	-
70 gr/l	0,25	-	-	25,25	-12,0
	0,50	-	-	16,30	+28,0
	1,00	-	-	15,80	+30,0
	2,00	-	-	5,23	+77,0
	4,00	-	-	5,18	+77,0
	0,50	0,50	-	1,52	+93,0
	1,00	-	0,50	3,55	+84,0
	0,50	0,50	0,50	0,96	+95,7
	0,50	0,50	0,25	0,51	+97,7
	0,50	0,50	0,10	0,59	+97,4
	1,00	0,50	0,25	0,71	+96,9
	1,00	0,50	0,10	0,73	+96,8

248599



En las instalaciones frigoríficas, la salmuera de cloruro de calcio se encuentra frecuentemente en contacto no sólo con acero y fundición, sino igualmente con cobre y chapa galvanizada. La presencia simultánea de estos metales diferentes crea pares galvánicos cuyas superficies anódicas son corroídas más rápidamente.

Las pruebas han demostrado la influencia favorable de los inhibidores a base de silicato de sodio, de cloruro de cinc y de cromato de sodio sobre esta forma particularmente peligrosa de corrosión.

El dispositivo experimental incluye dos celdas de vidrio cerradas en su base por muestras de los metales examinados, previamente pulidas y enjuagadas en acetona. Las dos celdas están unidas por un sifón de materia plástica; contienen, cada una, 125 cm³ de una salmuera de 200 gr. de CaCl₂ en pajuelas/l; en cada una de ellas burbujea aire a razón de 5 l/h. El ánodo y el cátodo están acoplados eléctricamente por una resistencia de 3800 ohmios en los bornes de la cual un voltímetro electrónico de alta impedancia mide la diferencia de potencial; la intensidad de la corriente galvánica puede, pues, ser calculada.

La tabla 2 siguiente resume los resultados obtenidos. Se ve que la corrosión galvánica del acero emparejado con el cobre, que puede ser particularmente peligrosa, es combatida eficazmente tanto por las fórmulas binarias "silicato-cloruro de cinc" como por las mezclas ternarias que contienen un cromato.



258599

Tabla 2 - Influencia de inhibidores a base de silicato de sodio sobre la corrosión galvánica del acero, del cobre y del cinc en la salmuera de cloruro de calcio.

5	Par	Adiciones, gr/l			Intensidad de la corriente galvánica después de 2 h 30 m/A	Poder inhibidor %
		Silicato de sodio	Cloruro de cinc	Cromato de sodio		
10	Acero-	-	-	-	32	-
	cobre	0,5	0,5	-	5	84
		0,5	0,5	0,2	4	87
15	Cobre-	-	-	-	34	-
	cinc	0,5	0,5	-	12	65
		0,5	0,5	0,2	13	62

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 16 de Junio de 1.959, bajo el Número....., se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento de protección de los metales y de las aleaciones contra la acción corrosiva de las salmueras de cloruro de calcio y/o de cloruro de sodio, caracterizado porque se incorpora a estas sal-

258599



mueras mezclas a base de una sal de cinc y de un silicato de metal alcalino.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade un cromato de metal alcalino a la mezcla "sal de cinc-silicato de metal alcalino".

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de cromato, referida al cromato de sodio, es superior a 5 gr/m² de superficie metálica a proteger

4º.- Procedimiento de protección de los metales y de las aleaciones contra la acción corrosiva de las salmueras de cloruro de calcio y/o de cloruro de sodio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 JUN 1906

P. A.

Alfredo de Elizaburu
Por Poder