



277725

277 725

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE PROTECCION DE LOS METALES CONTRA LA CORROSION POR GASES A ELEVADA TEMPERATURA".

a favor de

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS

domiciliado en 1 et 4, Avenue de Bois-Préau, RUEIL-MALMAISON (S-&-O), Francia.

PRIORIDAD: de la solicitud de Patente francesa nº 863.129 del 26 mayo 1961

INVENTORES: Francis Schein, y Bernard Le Boucher, ambos de nacionalidad francesa.



26

7725

Es bien sabido que la mayor parte de los metales o aleaciones se corroen cuando se ponen a elevadas temperaturas en presencia de gases de naturaleza muy diversa y que esta corrosión plantea muy serios problemas a la industria.

5 Ahora bien, para remediar aquellos, se ha propuesto la utilización de metales o aleaciones poco corroides tales como los aceros denominados inoxidable, de precio relativamente elevado y que no poseen de hecho más que una insuficiente resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas.

10 El presente procedimiento proporciona una solución particularmente económica y eficaz al problema de la corrosión seca de los metales a elevada temperatura, entendiéndose que el término "metales" abarca tanto a los metales propiamente dichos como a sus aleaciones.

15 Este procedimiento consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, de los cuales uno, que constituye el electrodo negativo, es el metal a proteger, y el otro, que constituye el electrodo positivo, es un sólido en contacto directo con la cara externa de una capa sensiblemente continua de producto sólido de corrosión, formado sobre el metal a proteger, y se halla constituido por un material de conductividad superior a la del producto de corrosión, infusible y prácticamente incorroible a la temperatura elevada de utilización.

20 La corriente eléctrica debe circular en un sentido bien determinado, lo que permite el empleo de una corriente continua, pulsada o rectificada, pero prohíbe el empleo de una corriente alterna.

25 El simple paso de una corriente eléctrica en el sentido conveniente produce una reducción o la supresión de la corrosión.

30 La densidad de corriente óptima depende de la conducti-



vidad del producto de corrosión y será tanto más elevada como mayor sea esta conductividad. No obstante, en la mayoría de los casos, será ventajoso utilizar densidades de corriente por lo menos iguales a 0,01 mA/cm².

5

Sin embargo, una protección industrial prácticamente total del metal no se obtiene más que para cierta densidad de corriente, por otra parte muy débil a veces, que depende de la naturaleza del metal y del producto de corrosión y puede determinarse en cada caso por una simple experiencia previa. Es pues generalmente inútil hacer circular corrientes de intensidad más elevada, que no tendrían más efecto que aumentar el precio de costo de la protección.

10

15

Se ha observado por otra parte la conveniencia de aplicar una densidad de corriente elevada al comienzo del tratamiento, a fin de obtener rápidamente una protección casi total del metal o de la aleación; cuando se obtiene este resultado, se puede reducir la densidad de la corriente hasta valores muy escasos sin observar reaparición de la corrosión. Con ciertos metales o aleaciones, especialmente con los aceros denominados "inoxidables" ordinarios, la corriente puede incluso ser interrumpida totalmente durante períodos bastante largos sin que se observe reaparición de la corrosión. Este último resultado, que presenta un considerable interés, puesto que desde entonces puede realizarse una protección de las piezas metálicas en la fase de fabricación de las mismas, y no por el usuario, puede explicarse al parecer por la naturaleza del producto de corrosión formado sobre el metal en los primeros instantes siguientes al establecimiento de la corriente. Este producto tendría, en el caso considerado, una estructura particular opuesta a una nueva penetración de los gases hacia el metal o cuando menos al desarrollo normal del proceso de corrosión.

20

25

30

Comprenderán los especialistas que la densidad de corrientes



26 277725

te es proporcional a la diferencia de potencial aplicada y que ésta última debe ser pues suficiente para permitir la obtención de las densidades de corriente buscadas.

5 En la práctica, en la mayoría de los casos, estas diferencias de potencial serán del orden de algunos voltios. Se pondrá sin embargo siempre por debajo de las diferencias de potencial susceptibles de producir el estallido del aislante que constituye la capa continua de producto de oxidación.

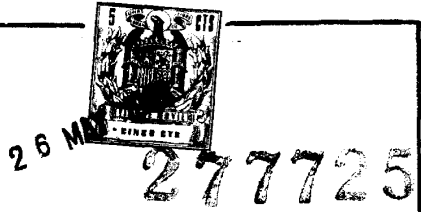
10 Es esencial que el metal a proteger y el electrodo positivo estén separados por una capa sensiblemente continua de producto de corrosión del metal, que se elegirá con preferencia delgado también, todo lo que sea posible, pero suficiente sin embargo para evitar el contacto directo entre el metal a proteger y el electrodo positivo.

15 El producto de corrosión es un derivado del metal a proteger, estable a las temperaturas elevadas, resultante del ataque de éste último por un elemento o un compuesto corrosivo. Este ataque se realizará ventajosamente a una temperatura elevada, por ejemplo próxima a la que será sometido el metal durante su utilización.

20 El producto de corrosión, de naturaleza mineral, puede ser por ejemplo una sal, un sulfuro o un óxido del metal. Igualmente puede ser de la misma naturaleza que el que se formaría normalmente sobre el metal si éste se utilizase sin la protección proporcionada por el presente procedimiento, o bien de naturaleza diferente.

25 Se elegirá con preferencia un producto de corrosión tan poco permeable como sea posible a los gases, a fin de poder obtener la protección permanente antes mencionada.

30 El depósito de producto de corrosión es por ejemplo fácilmente obtenido mediante puesta en contacto, a temperatura elevada



del metal a proteger con un agente corrosivo, preferentemente gaseoso, de los cuales el más simple es evidentemente el aire, efectuándose este tratamiento preferentemente en atmósfera tranquila.

5 Es esencial que el electrodo positivo esté en contacto directo con el producto de corrosión, habida cuenta de que si esta condición no es respetada y mientras que este electrodo se encuentre enteramente separado del producto de corrosión por una capa continua de gas corrosivo por delgada que sea, es imposible obtener una protección satisfactoria del metal contra la corrosión.

10 Igualmente, si se enlaza el terminal negativo de un generador de corriente continua al metal a proteger y el terminal positivo del mismo generador a un electrodo auxiliar colocado en el gas corrosivo frente al metal a proteger, sólo se obtiene normalmente una protección insignificante, si no nula, del metal.

15 El electrodo positivo puede ser de cualquier naturaleza, siempre que su conductividad sea superior a la del producto de oxidación y que resista las temperaturas elevadas. Será sin embargo conveniente utilizar un electrodo de conductividad elevada para reducir todo lo posible las pérdidas por efecto Joule. Así, por ejemplo, se
20 podrá utilizar un electrodo de metal no corroible e infusible a la temperatura de utilización y especialmente de metal noble, que puede afectar cualquier forma, por ejemplo la de una rejilla, una espiral o un depósito metálico incluso poroso.

25 Según otra forma de realización, el electrodo positivo está constituido por un depósito de óxido u otro compuesto netamente conductor que el producto de corrosión y no atacable a su vez por los gases corrosivos.

30 Conviene observar que a veces no se obtiene inmediatamente la protección prácticamente total del metal cuando se pone en práctica por primera vez el procedimiento según la invención, incluso con



77725

5 elevadas densidades de corriente, especialmente cuando se utiliza co-
mo electrodo positivo un hilo o una rejilla de metal no corroible,
lo que puede explicarse por el contacto inicialmente insuficiente
del electrodo positivo con el producto de corrosión. Este período
es sin embargo de corta duración, generalmente del orden de algunos
minutos o decenas de minutos, obteniéndose por consiguiente rápida-
mente una excelente protección del metal. No obstante, cuando el elec-
trodo positivo está constituido por un depósito metálico sobre el
producto de corrosión, la interrupción de la corrosión sigue inmedia-
10 tamente al establecimiento de la corriente, por lo menos con densi-
dades de corriente inicialmente elevadas.

15 Las aplicaciones del presente procedimiento son muy nume-
rosas y pueden intervenir desde que gases a temperatura elevada, por
ejemplo superior a 500°C y más generalmente superior a 800°C, son
puestos en contacto con metales o aleaciones corroibles a esta tem-
peratura. A título de ejemplos de estos gases, pueden citarse el oxí-
geno, el aire, el gas carbónico, el vapor de agua, el gas sulfuroso,
el hidrógeno sulfurado, los gases de combustión en general, los vapo-
res de metaloides o de ácidos, etc., pudiendo hallarse estos gases
20 normalmente en estado gaseoso o pudiendo ser producidos creados in
situ por descomposición o vaporización de sólidos o de líquidos ta-
les como, por ejemplo, nitratos, cloratos, percloratos, agua oxigena-
da o incluso oxígeno líquido.

25 Así, por ejemplo, el hierro, el níquel, el cobalto, el
cromo, el molibdeno, el tungsteno, el vanadio, el zirconio, el tita-
nio, el tántalo o tantalio, el aluminio, el magnesio, el manganeso,
el cobre y el zinc, responden favorablemente al tratamiento de la
invención, tanto si se utilizan como tales o en forma de aleaciones
entre sí y/o con otros elementos, comprendiendo ciertos metaloides
30 como el carbono o el silicio.



277725

El presente procedimiento podrá utilizarse pues para reducir la corrosión en hornos, cambiadores de calor, reactores nucleares, en particular los que utilizan el gas carbónico como agente refrigerante, turbinas de gas o vapor, cohetes, estatorreactores, etc.

5 Los siguientes ejemplos, dados a título no limitativo, ilustran el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1

10 Se somete un cilindro de tungsteno a una oxidación previa poniendolo a 950°C en oxígeno a presión atmosférica durante 20 minutos, a fin de formar en su superficie una capa de óxido de 0,4 mm aproximadamente de espesor. Seguidamente se enfría el cilindro con rapidez y se dispone en su superficie una espiral de hilo de platino de 0,1 mm de diámetro, cuyo paso es aproximadamente de 1 mm. Enlazando la espiral al polo positivo y el cilindro al polo negativo de un generador de corriente continua y poniendo de nuevo el cilindro a 950°C en oxígeno, se observa el paso de una corriente eléctrica a través del óxido.

15 Se expresa la corrosión por la ganancia de peso de la muestra, correspondiente a una fijación de oxígeno por el metal.

20 La ganancia de peso alcanza así 11 mg/cm² en el transcurso de 20 minutos de oxidación previa. Durante los 40 minutos que siguen al establecimiento de la corriente, de una densidad de 265 mg/cm², se observa una nueva ganancia de peso de 18 mg/cm². Durante las 20 horas siguientes, el peso del cilindro no varía. Se disminuye entonces la densidad de corriente a 30 mA/cm² y se mantiene este valor durante 2 horas sin que varíe el peso de la muestra. Se desciende de nuevo la densidad de corriente hasta 0,05 mA/cm², cuyo valor se mantiene durante 10 minutos sin modificación de peso en la muestra. Se interrumpe entonces la corriente eléctrica, aumentando el peso de la muestra en 10 mg/cm² en 20 minutos.

25

30



1962

277725

Este ensayo demuestra la eficacia del procedimiento según la invención e igualmente la ausencia de efecto debido a la sola presencia del hilo de platino en ausencia de corriente eléctrica.

Ejemplo 2

5 Se repiten los ensayos del Ejemplo 1 con un cilindro de tungsteno con un 2% de torio a la temperatura de 1.000°C.

En el curso de los 20 minutos de oxidación que preceden a la fijación del hilo de platino, la corrosión alcanza 16 mg/cm². Después de la fijación del hilo de platino, la densidad de corriente se elige igual a 20 mA/cm². Durante el primer día, la corrosión alcanza todavía 2 mg/cm², anulándose luego. Al cabo del cuarto día, se interrumpe la corriente y se comprueba que la corrosión se reanuda a razón de 15 mg/cm² en 3 horas.

15 Se obtiene igualmente una protección total con densidades de corriente más bajas, hasta de 0,05 mA/cm².

Con 0,025 mA/cm², vuelve la corrosión, pero no alcanza más que un 40% de su valor en ausencia de corriente.

Ejemplo 3

20 Se repiten los ensayos del Ejemplo 1 con un cilindro de acero denominado inoxidable, con un 17% de cromo, un 11% de níquel, un 2,5% de molibdeno, un 0,4% de titanio y menos del 0,1% de carbono, puesto a 950°C. En el curso de los 20 minutos de oxidación previa, la corrosión alcanza 0,35 mg/cm². Después de la colocación del hilo de platino y el establecimiento de una corriente de 100 mA/cm², la corrosión alcanza 0,15 mg/cm² en el curso de las 6 horas que siguen, anulándose luego.

25 Puede igualmente obtenerse una protección total del metal con unos valores de densidad de corriente iguales a 50 y 12 mA/cm².

30 Cuando se obtiene la protección total del acero con uno



1981

77725

de los valores citados de densidad de corriente, ésta puede interrumpirse y mantenerse la completa protección durante varias decenas de horas por lo menos.

5 Con una densidad de 5 mA/cm², la protección no es ya total, alcanzando sin embargo la corrosión sólo la décima parte de su valor en ausencia de corriente.

Ejemplo 4

10 Se repiten los ensayos del Ejemplo 1 a 850°C con un cilindro de latón con un 70% de cobre y un 30% de zinc. En el curso de las dos horas de oxidación previa, la corrosión alcanza 4 mg/cm² y luego, después del establecimiento de una corriente de 200 mA/cm², alcanza todavía 1 mg/cm² en el curso de los 20 minutos siguientes. Luego se anula totalmente. Después de 4 días, se interrumpe la corriente y se reanuda la corrosión a razón de 4 mg/cm² en 2 horas.

Ejemplo 5

20 Se repite el Ejemplo 1 con un electrodo auxiliar constituido por un depósito poroso muy fino de platino, obtenido recubriendo la superficie del tungsteno preoxidado con una solución de platino en agua regia adicionada con clorhidrato de hidroxilamina y poniendo la muestra a 500°C hasta la aparición de un depósito metálico de platino de 3 mg/cm² aproximadamente.

25 Después de haber puesto la muestra en aire a 1.000°C, se observa en diez minutos, en ausencia de corriente, una corrosión de 6 mg/cm², Se establece entonces una corriente de 200 mA/cm², cesando inmediatamente la corrosión y no observándose variación alguna de peso de la muestra en el curso del ensayo, que se prolonga durante 54 horas.

Ejemplo 6

30 Se repite el Ejemplo 5 con una barra de acero de igual



277725

composición que el acero inoxidable del Ejemplo 3 y con un depósito de platino de 1 mg/cm²; con una corriente de 12 mA/cm², el aumento de peso es nulo después de 54 horas.

Ejemplo 7

5 Se repite el ensayo del Ejemplo 3 en atmósfera de gas carbónico a la presión atmosférica con dos muestras cilíndricas idénticas del mismo acero denominado inoxidable, pesando cada una 2,3 g, de una altura de 20 mm y un diámetro de 4 mm, habiendo experimentado el mismo tratamiento de preoxidación con oxígeno y
10 recubiertas ambas con una espiral de hilo de platino.

 Una de las muestras es alimentada con corriente a razón de 50 mA/cm²; su peso no experimenta modificación después de 18 horas, mientras que el peso de la otra muestra, que no ha sido enlazada a la fuente de corriente, aumenta aproximadamente 1 gramo
15 durante el mismo tiempo. Un análisis de esta última muestra revela que ha sido casi totalmente transformada en óxido.

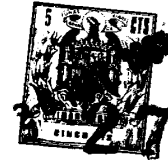
Ejemplo 8

 Se pulimentan electrofíticamente unas muestras de acero con 0,1% de carbono y 17% de cromo en una solución al 10% de ácido perclórico en ácido acético.
20

 Después de un lavado con agua y secado en atmósfera de nitrógeno, una parte de las muestras se pone y mantiene a 950°C en una atmósfera de oxígeno.

 Se advierte el aumento de peso de las muestras en el curso del ensayo. Este incremento alcanza 1,3 mg/cm² después de 2 horas, 3,3 mg/cm² después de 5 horas y 14,3 mg/cm² después de 65 horas. Al final del ensayo, no se ha obtenido ninguna protección del metal, continuando el incremento regular del peso de las muestras.
25

30 Las otras muestras han sido sometidas primeramente a la



277725

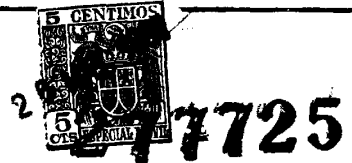
misma prueba durante 5 horas, habiendo aumentado su peso igualmente en 3,3 mg/cm². Entonces se ha enlazado el metal de las muestras resultantes al polo negativo de un generador, enlazándose el polo positivo de dicho generador a una espiral de hilo de platino dispuesto en la superficie de las muestras, sobre la capa de óxido previamente formada. Seguidamente se han vuelto a colocar las muestras en atmósfera de oxígeno a 950°C, haciendo pasar una corriente de 1,5 Amp/cm². A excepción del peso de la espiral, que no ha variado en el curso del ensayo, se ha comprobado que 60 horas después del establecimiento de la corriente (por consiguiente 65 horas después del comienzo del ensayo), el incremento total de peso de las muestras alcanzaba a 6,4 mg/cm² y que este peso no variaba más. Se ha interrumpido entonces la alimentación de corriente y se ha comprobado que a las 91 horas del ensayo la ganancia total de peso de la muestra se mantenía siempre inalterada en 6,4 mg/cm², lo que indica que se había obtenido una protección total del metal incluso después de la interrupción de la corriente.

REIVINDICACIONES

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Procedimiento de protección de los metales contra la corrosión por gases a elevada temperatura, consistente en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, de los cuales uno, que constituye el electrodo negativo, es el metal a proteger, y el otro, que constituye el electrodo positivo, es un sólido en contacto directo con la cara externa de una capa sensiblemente continua de producto de corrosión sólido, formado sobre el metal a proteger y que se halla constituido por material de conductividad superior a la del producto de corrosión.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que



el producto de corrosión es un óxido, un sulfuro o una sal mineral del metal a proteger.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que el electrodo positivo está constituido por un metal infusible y prácticamente incorroible a la temperatura elevada de utilización.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que el electrodo positivo está constituido por un óxido, un sulfuro o una sal infusible a la temperatura elevada de utilización.

5. Procedimiento según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la densidad de corriente es por lo menos igual a 0,01 mA/cm².

6. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PROTECCION DE LOS METALES CONTRA LA CORROSION POR GASES A ELEVADA TEMPERATURA".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 de mayo de 1962

ALFONSO UNGRIA
P.P.

Handwritten signature of Alfonso Ungria.