

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 258**

51 Int. Cl.:

C23F 11/18 (2006.01)

C23F 11/08 (2006.01)

C23C 22/62 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

C02F 5/08 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2018** **PCT/US2018/063753**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019** **WO19113005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2018** **E 18886847 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 3692185**

54 Título: **Métodos y composiciones para inhibir la corrosión de superficies metálicas**

30 Prioridad:

04.12.2017 US 201762594335 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:

CHEMTREAT, INC. (100.00%)
5640 Cox Road
Glen Allen, VA 23060, US

72 Inventor/es:

KALAKODIMI, RAJENDRA PRASAD;
POST, RAYMOND;
GODWIN, DOUGLAS A. y
HATCHER, JAMES

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 997 258 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos y composiciones para inhibir la corrosión de superficies metálicas

5 Campo técnico

La presente exposición se refiere de manera general al campo del tratamiento con agua en procedimientos de producción de metales, tales como los que se encuentran en las instalaciones de fabricación del acero.

10 Antecedentes

Al almacenar o transportar productos de superficie sensible, tales como productos de acero y materiales no ferrosos, tales como el cobre y el latón, las condiciones ambientales pueden crear corrosión y/o manchas no deseados en el producto acabado. El tratamiento inadecuado o insuficiente del metal antes del bobinado o acabado tendrá un impacto sobre el grado de corrosión y/o manchado durante el almacenamiento o transporte. Esto supone costes para los fabricantes de millones de dólares en productos perdidos o degradados a lo largo de los años.

El documento n.º US 2016/145442 A1, según su resumen, da a conocer un método para prevenir la corrosión de equipos que presentan una superficie metálica corrosible que entra en contacto con agua en un sistema acuoso, en donde el método comprende el pretratamiento de la superficie metálica corrosible antes de que el equipo se ponga en servicio en el sistema acuoso, en donde el pretratamiento incluye la puesta en contacto de un inhibidor de corrosión estañoso con la superficie metálica corrosible, donde el inhibidor de corrosión estañoso se proporciona en cantidad suficiente y durante el tiempo suficiente para formar una película protectora en por lo menos una parte de la superficie metálica corrosible.

El documento n.º US 2016/215400 A1, según su resumen, da a conocer composiciones y métodos para prevenir la corrosión de equipos que presentan una superficie metálica corrosible que entra en contacto con agua en un sistema hidrostático. Las composiciones pueden incluir un inhibidor de corrosión en fase líquida y un inhibidor de corrosión en fase vapor. Entre los métodos se pueden incluir la introducción en el sistema hidrostático de un inhibidor de corrosión en fase líquida, un inhibidor de corrosión en fase vapor y/o un inhibidor de incrustaciones. Se puede formar una película protectora sobre la superficie metálica corrosible.

El documento n.º US 2017/130340 A1, según su resumen, da a conocer métodos y composiciones para suprimir la corrosión de una superficie metálica corrosible que entra en contacto con un flujo de agua en un sistema acuoso. El método comprende introducir en la corriente de agua una composición de tratamiento, que incluye un inhibidor de corrosión de estaño (II) y un promotor ácido hidroxycarboxílico.

El documento n.º US 4512552 A, según su resumen, da a conocer un inhibidor de corrosión para metales ferrosos que comprende cuatro componentes diferentes: (a) un componente ácido inorgánico (tal como molibdato o tungstato), (b) un ácido hidroxycarboxílico alifático o ácido dicarboxílico alifático o sal del mismo (tal como ácido cítrico, ácido glucónico o ácido succínico), (c) un compuesto inorgánico de metal pesado (tal como cloruro de zinc o cloruro estanoso) y (d) un componente de polímero soluble en agua con un peso molecular de 500 a 100,000 (tal como un homopolímero o copolímero acrílico).

El documento n.º EP 3063311 A1 corresponde al documento n.º US 2015/118103 A1 que, según su resumen, da a conocer composiciones y métodos para la inhibición de la corrosión de metales que están en contacto con un sistema acuoso. El método de inhibición de la corrosión incluye mantener cantidades eficaces de: (1) un polímero a base de aminoácidos, tal como un compuesto ácido poliaspártico, y (2) un compuesto de estaño dispersable y/o soluble en el sistema acuoso. Los componentes inhibidores de corrosión del tratamiento pueden añadirse simultáneamente o por separado al agua del sistema acuoso, es decir, proporcionarse ya sea en un único producto de tratamiento o en forma de productos separados.

El documento n.º US 2009/069202 A1, según su resumen, da a conocer composiciones y métodos para inhibir la corrosión de metales corrosibles presentes en contacto con agua en sistemas de agua de enfriamiento y otros sistemas de almacenamiento de agua. Entre las composiciones se incluyen sales de estaño concentradas y agentes para solubilizar dichas sales.

Descripción resumida

La corrosión, tal como la corrosión por picadura, y el manchado de la superficie del metal siguen siendo problemas persistentes. Los fabricantes de metales no han abordado soluciones a dichos problemas con los tratamientos químicos de superficie. Hasta la fecha, no se ha llegado a soluciones robustas basándose en los enfoques convencionales no químicos.

La presente exposición proporciona un método para inhibir la corrosión de un producto de acero que comprende las

etapas dadas a conocer en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes describen de forma general formas ventajosas para llevar a cabo el método.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que muestra las curvas de polarización cíclica de cupones de acero para ensayo.

La Fig. 2 es una fotografía que muestra los cupones después del estudio de polarización cíclica, y

la Fig. 3 es una fotografía que muestra los cupones de acero después de la exposición a una cámara de humedad durante 12 horas.

Descripción detallada de realizaciones

La presente exposición describe métodos y composiciones para la protección de materiales de superficie sensible frente a la corrosión que puede ocurrir durante la fabricación, almacenamiento y transporte. El material de superficie sensible pueden ser metales tales como productos de acero.

En un aspecto, la invención mitiga los problemas de corrosión mediante el tratamiento del agua que entra en contacto con el acero durante su producción. El agua puede pulverizarse sobre superficies metálicas, o de otro modo ponerse en contacto con superficies metálicas, durante la producción de productos metálicos. Por ejemplo, el agua con frecuencia se utiliza como medio de enfriamiento para enfriar el metal. Sin embargo, el agua que se utiliza normalmente para el enfriamiento contiene diversos minerales, tales como calcio, magnesio, cloruros y sulfatos, etc. Los cloruros y sulfatos pueden ser muy corrosivos para superficies metálicas tales como el acero. En algunos procedimientos, la cantidad de cloruros en el agua que entra en contacto con la superficie metálica puede estar comprendida en el intervalo de 10 ppm a 1.000 ppm, de 50 ppm a 500 ppm, y de 100 ppm a 250 ppm. La cantidad de sulfatos en el agua que entra en contacto con la superficie metálica puede estar comprendida en el intervalo de 2 ppm y 500 ppm, de 5 ppm a 250 ppm, y de 10 ppm a 100 ppm.

Una vez que el agua se ha evaporado o secado de la superficie metálica, los cloruros y sulfatos pueden quedar retenidos en forma de un residuo sobre la superficie metálica, p. ej., en forma de sales residuales. Las sales cloruro y sulfato son conocidas por ser sales deliquescentes, lo que significa que rápidamente adsorben humedad del aire y forman una solución líquida altamente concentrada sobre la superficie del metal. El agua de lluvia y el rocío son formas ligeramente ácidas de agua pura (pH~5) que cuando se combinan con el CO₂ atmosférico, forman ácido carbónico, así como ácidos más fuertes por adsorción de óxidos de azufre y nitrógeno. La combinación de agua ácida con cloruros y sulfatos puede causar una corrosión muy agresiva en la superficie metálica, que degrada los recubrimientos protectores de óxido que se forman naturalmente sobre la superficie, p. ej., recubrimientos de óxido de hierro que se forman sobre las superficies de acero. A medida que las soluciones ácidas de cloruros y sulfatos atacan el metal, el pH de la solución puede deprimirse adicionalmente por la hidrólisis del metal. Por ejemplo, en el caso de metales a base de hierro, el Fe reacciona con OH⁻ y deja el agua enriquecida en H⁺. A pH bajo, la concentración de H⁺ resulta suficiente para convertirse en el aceptor de electrones dominante en lugar de la reducción del oxígeno.

Tal como se describe en detalle a continuación, en un aspecto, dichos problemas de corrosión pueden mitigarse sustancialmente mediante (i) el incremento de la alcalinidad del agua que entra en contacto con la superficie de acero, y (ii) mediante la adición de una química de pasivación a base de estaño al agua a una temperatura del producto de acero de como mínimo 500 °C inmediatamente antes de que la superficie de acero entre en contacto con el agua, y evaporando el agua de la superficie y formando una película de Sn(IV) sobre la superficie del acero.

La alcalinidad del agua puede incrementarse mediante la adición al agua de sales carbonato y bicarbonato, tales como, aunque sin limitarse a ellas, carbonato/bicarbonato de sodio, potasio, magnesio y calcio. La alcalinidad también puede incrementarse mediante la utilización de químicas tales como, aunque sin limitación, sales hidróxido, aminas, etc. Las sales pueden disolverse en el agua en forma de una solución, pueden suspenderse en el agua o una combinación de ambas. Se cree que un aumento en la alcalinidad del agua deja componentes residuales sobre la superficie del metal que evitan la corrosión atribuible a cloruros y sulfatos y/o al contacto posterior de la superficie del metal con agua ácida o vapor de agua.

Sin respaldo teórico, se cree que, al someter estas sales, en forma de sales bicarbonato/carbonato, a altas temperaturas sobre la superficie del metal, producirán productos residuales que crean un ambiente alcalino local en la superficie del metal que lo protege contra la corrosión de las condiciones ácidas. En este sentido, al exponer las sales bicarbonato a alta temperatura, liberan CO₂, formando carbonatos u óxidos. Por ejemplo, el carbonato sódico se descompone en óxido sódico (Na₂O) a partir de aproximadamente 400 °C, que está comprendido en el intervalo de temperaturas a las que el metal generalmente está expuesto durante el procesamiento, p. ej., la temperatura a la que se bobina el acero. El Na₂O también adsorbe humedad del aire, convirtiéndose en sosa cáustica.

Se cree que el ambiente de alto pH creado por los carbonatos e hidróxidos sódicos, cálcicos y potásicos puede contrarrestar los efectos de bajo pH del CO₂ atmosférico y la "lluvia ácida". Inesperadamente, los residuos de la sal carbonato/bicarbonato pueden permanecer sobre la superficie del metal incluso después de exponerlos a altas temperaturas y pueden crear condiciones básicas que evitan la corrosión cuando la superficie del metal entra en

contacto posteriormente con humedad, p. ej., durante el almacenamiento y transporte (particularmente en envíos marítimos). A pH alto, las superficies metálicas generalmente se vuelven mucho menos corrosivas.

Se puede desarrollar un índice de corrosividad basado en la cantidad de cloruros y sulfatos en el agua, mediante el cual se puede determinar la cantidad de alcalinidad que el agua necesita en función de la cantidad de cloruros y sulfatos en el agua. La concentración de alcalinidad en la corriente de agua que entra en contacto con la superficie metálica se puede controlar para que sea de aproximadamente 5 ppm a 1.500 ppm, de 25 ppm a 1.000 ppm, de 50 ppm a 500 ppm y de 100 ppm a 400 ppm. El término "alcalinidad" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la alcalinidad M. La alcalinidad se proporciona mediante la mezcla de una composición de tratamiento con el agua que incluye por lo menos una sal carbonato o bicarbonato. La composición de tratamiento se proporciona en forma de una composición acuosa (es decir, que contiene mayoritariamente agua). Las sales pueden estar presentes en la composición de tratamiento en cantidades de 0,1 % a 25 % en peso, de 1 % a 20 % en peso o de 5 % a 15 % en peso.

Además de la etapa anterior, se añade un inhibidor de corrosión a base de estaño al agua que entra en contacto con la superficie de acero. Es conocido que las sales de estaño inhiben la corrosión pero, a diferencia de los inhibidores de corrosión más convencionales, el mecanismo por el que las sales de estaño inhiben la corrosión no ha sido bien entendido. Sin respaldo teórico, se cree que las sales de estaño pueden formar una capa protectora tenaz sobre las superficies metálicas. Los iones de estaño (Sn (II)) en la solución de agua resultan atraídos a las superficies metálicas activas que están perdiendo electrones a medida que se oxidan o son forzadas a entrar en solución por los potenciales eléctricos. El ion de estaño, con carga positiva, resulta atraído hacia las superficies negativas, y reduce los iones oxidados (óxido y corrosión) y él mismo se oxida al estado estánico, Sn(IV), que es insoluble. Lo anterior resulta en la formación de una capa inactiva de Sn(IV) sobre la superficie metálica, que protege la superficie metálica de una corrosión posterior.

La sal estañosa puede ser, por ejemplo, cloruro estañoso, sulfato estañoso, bromuro estañoso, óxido estañoso, fosfato estañoso, pirofosfato estañoso, tetrafluoroborato estañoso o combinaciones de cualquiera de dichas sales.

La concentración de la sal estañosa en la corriente de agua que entra en contacto con la superficie metálica se puede controlar para que esté comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm, de aproximadamente 0,5 a 50 ppm o de aproximadamente 1,5 a 10 ppm.

La composición de tratamiento estañosa que se añade al agua es una solución acuosa. La cantidad de sal estañosa en la composición de tratamiento puede estar comprendida en el intervalo de 0,1 % en peso a 25 % en peso, de 1 % en peso a 20 % en peso o de 5 % en peso a 10 % en peso. La cantidad de estaño (de la sal estañosa) en la composición del inhibidor de corrosión puede estar comprendida entre 0,05 % en peso y 15 % en peso, entre 0,1 % en peso y 10 % en peso o entre 1 % en peso y 5 % en peso.

La composición de tratamiento puede incluir, además, por lo menos un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, inhibidores de corrosión de cobre a base de azol, tal como benzotriazol y ácido 2-butenodioico (Z), azoles halogenados y sus derivados, inhibidores de incrustaciones y dispersantes seleccionados del grupo que consiste en uno o más de polímeros de ácido carboxílico insaturado, tal como ácido poliacrílico, ácido homopolimaleico o copolimaleico (sintetizados a partir de rutas solventes y acuosas); copolímeros de acrilato/ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (APMS, por sus siglas en inglés), copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, terpolímeros de carboxilato/sulfonato/maleato, terpolímeros de ácido acrílico/AMPS; fosfonatos y fosfinatos, tales como ácido 2-fosfonobután-1,2,4-tricarboxílico (PBTC, por sus siglas en inglés), ácido 1-hidroxietilidén-1,1-difosfónico (HEDP, por sus siglas en inglés), ácido amino-tris-metilén-fosfónico (ATMP, por sus siglas en inglés), ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico (HPA, por sus siglas en inglés), ácido dietilén-triamín-penta(metilén-fosfónico) (DETPMP, por sus siglas en inglés), oligómero fosfinsuccínico (PSO, por sus siglas en inglés); sales de molibdeno y tungsteno, incluyendo, por ejemplo, nitratos y nitritos; aminas, tales como N,N-dietilhidroxilamina (DEHA, por sus siglas en inglés), dietilaminoetanol (DEAE, por sus siglas en inglés), dimetiletanolamina (DMAE, por sus siglas en inglés), ciclohexilamina, morfolina, monoetanolamina (MEA), un biocida, y combinaciones de los mismos.

La composición de tratamiento puede incluir, además, un inhibidor de corrosión secundario, que comprende otros iones metálicos con múltiples estados de oxidación, ortofosfatos, pirofosfatos, molibdatos, nitritos, de uno o más de polímeros de ácido carboxílico insaturado, tal como ácido poliacrílico, ácido homopolimaleico o copolimaleico (sintetizados a partir de rutas de solventes y acuosas); copolímeros de acrilato/ácido 2-acrilamido-2-metilpropán-sulfónico (APMS), copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, terpolímeros de carboxilato/sulfonato/maleato, terpolímeros de ácido acrílico/AMPS; fosfonatos y fosfinatos, tales como ácido 2-fosfonobután-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietilidén-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris-metilén-fosfónico (ATMP), ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico (HPA), ácido dietilén-triamín-penta(metilén-fosfónico) (DETPMP), oligómero fosfinsuccínico (PSO); sales de molibdeno y tungsteno, incluyendo, por ejemplo, nitratos y nitritos; aminas, tales como N,N-dietilhidroxilamina (DEHA, por sus siglas en inglés), dietilaminoetanol (DEAE), dimetiletanolamina (DMAE), ciclohexilamina, morfolina, monoetanolamina (MEA); azoles, tales como toliltriazol (TTA, por sus siglas en inglés), benzotriazol (BZT), butilbenzotriazol (BBT), azoles halogenados, sus sales, y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de tratamiento de alcalinidad y de estaño pueden añadirse al agua que entra en contacto con la

superficie de acero durante o después de la producción de un producto de acero. Por ejemplo, estas composiciones de tratamiento pueden añadirse al agua de enfriamiento que entra en contacto con la superficie metálica en una etapa de enfriamiento del metal, por ejemplo, en por lo menos 50 °C o 100 °C, tal como una etapa de recocido en la fabricación del acero. Las composiciones se añaden durante una etapa en que la temperatura del metal es lo suficientemente alta para eliminar por evaporación sustancialmente toda el agua, dejando la película de estaño y/o residuos de sales carbonato/bicarbonato. Entre tales temperaturas de superficie metálica se incluyen aquellas de por lo menos 500 °C, por lo menos 800 °C, o superiores a 1000 °C, tal como se miden inmediatamente antes de que la superficie se ponga en contacto con agua. En un aspecto, se ha encontrado inesperadamente que la película de estaño puede formarse y mantenerse intacta incluso cuando se somete a estas altas temperaturas, ya que se esperaba que la película se degradaría.

La corriente de agua que se encuentra en contacto con el metal incluye tanto una sal de estaño como una sal carbonato/bicarbonato y, de igual manera, la composición de tratamiento que se añade a la corriente de agua incluye ambos componentes en las cantidades respectivas identificadas anteriormente. Estos componentes pueden añadirse en etapas separadas donde una corriente de agua que entra en contacto con el acero incluye una sal de estaño y otra corriente de agua que entra en contacto con el acero incluye una sal que aumenta la alcalinidad del agua. Ventajosamente, los efectos de resistencia a la corrosión de la composición inhibidora de corrosión de estaño son sustancialmente más pronunciados bajo condiciones de alta alcalinidad y poseen un rendimiento inesperadamente bueno.

Una aplicación útil de la presente invención se ejemplifica en la descripción a continuación en relación con el tratamiento del agua que entra en contacto con el acero durante un procedimiento de fabricación de acero.

El procedimiento de fabricación de acero requiere mucho tiempo. La conversión de acero líquido a planchas gruesas o delgadas solidificadas ocurre en el colador continuo. Las planchas se enfrían y después se introducen en un horno de recalentamiento o se cargan directamente del colador al horno. Una vez que el producto se ha calentado hasta la temperatura adecuada para el laminado, se extrae del horno y se introduce en el laminador o tren de laminación en caliente. El laminador o tren de laminación en caliente incluye cajas de desbaste y/o de acabado que reducen el grosor del producto al calibre deseado del producto acabado (tira o placa). Después de haber establecido el calibre, el producto puede someterse a enfriamiento con agua en un proceso de enfriamiento laminar o acelerado para finalizar las propiedades metalúrgicas deseadas antes del embalaje. Este proceso de enfriamiento enfría el producto desde una temperatura inicial de aproximadamente 600 °C a 1000 °C, o de 700 °C a 800 °C, dependiendo de las propiedades de laminación deseadas. La pared de agua enfría la temperatura de la tira con una serie de boquillas de chorro de baja presión tanto en la parte inferior como en la parte superior de la superficie de la banda.

El acero puede enfriarse a un intervalo de temperatura establecido basándose en las propiedades metalúrgicas deseadas (típicamente de 400 °C a 800 °C) mediante múltiples etapas de agua en la mesa laminar antes del bobinado. Se aplica también agua adicional en el procedimiento de bobinado a fin de mantener la integridad de la maquinaria de bobinado. El agua que se ha pulverizado sobre el acero para enfriarlo contiene habitualmente diversos minerales, tales como calcio, magnesio, cloruros y sulfatos, etc. Tal como se ha indicado anteriormente, los cloruros y los sulfatos son especialmente conocidos por ser muy corrosivos para el acero. Estos minerales pueden combinarse para formar sales, que, a través de la evaporación, pueden permanecer sobre la superficie del metal incluso a temperaturas tan elevadas. Los iones de dureza, calcio y magnesio, se combinan con iones de cloruro en el agua y pueden formar sales de cloruro cálcico y cloruro de magnesio, que quedan en la banda debido a la evaporación a altas temperaturas. Es decir, en la producción de acero, así como en otros procedimientos de producción de metales, el agua que contiene sales se seca sobre la superficie del metal.

Después, durante el transporte a larga distancia, las sales adsorben humedad del aire y forman una solución líquida concentrada sobre la superficie del metal, lo que a su vez causa corrosión/manchado en la superficie del acero. Esta combinación de factores lleva a un rápido oxidado y degradación de la superficie del acero. Lo anterior ha resultado no solo en problemas estéticos, sino que también ha llevado a costosas pérdidas de productos que ascienden a millones de dólares en desperdicios de productos de acero.

Para combatir este problema, tanto la alcalinidad como las composiciones de tratamiento estañoso descritas anteriormente se añaden al agua de enfriamiento en la mesa laminar. Debido a la alta temperatura del acero, el agua se eliminará por evaporación. Se cree que los carbonatos se descomponen a óxido sódico, por ejemplo, partiendo de aproximadamente 400 °C, que es inferior a la temperatura de bobinado del acero. El Na₂O también adsorbe humedad del aire para convertirse en sosa cáustica, lo que puede crear un entorno de pH alto para contrarrestar los efectos de pH bajo del CO₂ atmosférico y la "lluvia ácida". Este mecanismo, opcionalmente junto con la formación de una película estañosa sobre la superficie del metal, puede proporcionar un mecanismo muy eficaz para inhibir la corrosión y el manchado de los productos de acero."

Ejemplos

En un primer ejemplo, se pasivaron cupones de acero inoxidable durante aproximadamente 1 hora en una solución que contenía bicarbonato sódico en una cantidad correspondiente a 250 ppm de alcalinidad en forma de CaCO₃ y 50

ppm de composición de tratamiento anticorrosivo de estaño (que incluye aproximadamente 3 % a 3,5 % en peso de Sn). El agua también incluía 75 ppm de Ca en forma de CaCO_3 , 25 ppm de Mg en forma de CaCO_3 , 130 ppm de cloruros y 15 ppm de sulfatos. Estos componentes se añadieron para imitar composiciones de agua que podrían estar presentes en muchas instalaciones de producción de acero. A continuación, los cupones se introdujeron en un horno a 650 °C durante una hora, que evaporó el agua sobre los cupones. Se utilizó también un cupón en blanco, que no se expuso a ningún programa de tratamiento, para la comparación. Después de la exposición a alta temperatura, se utilizó un conjunto de cupones para realizar la polarización cíclica electroquímica y otro conjunto se expuso a una cámara de humedad durante 12 horas.

La Figura 1 muestra las curvas de polarización cíclica de los cupones después de la exposición a alta temperatura, donde el eje y es un voltaje comparado con un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el eje x es la intensidad de la corriente. La pasivación de la superficie del metal se manifiesta como un potencial más positivo en este ensayo. Tal como se puede observar en la Fig. 1, en la parte plana de las curvas, el cupón tratado es más anódico que el blanco, lo que indica que el programa de tratamiento basado en estaño proporciona una película pasiva sobre la superficie del metal bajo condiciones alcalinas e incluso después de ser sometido a altas temperaturas.

La Figura 2 es una fotografía de los cupones después de los estudios de polarización cíclica. Resulta evidente a partir de la Figura 2 que el cupón sin programa de tratamiento presentó corrosión/manchado en la superficie del cupón, mientras que el cupón que se expuso a un programa de tratamiento basado en estaño junto con un aumento en la alcalinidad, mostró una superficie limpia con mínima corrosión/manchado.

La Fig. 3 es una fotografía del segundo conjunto de cupones que habían sido expuestos a la cámara de humedad. Para los cupones en la Fig. 3, se llevó a cabo una pasivación similar, aunque el agua utilizada para la pasivación incluía 215 ppm de sulfatos, en comparación con el Ejemplo 1, que solo presentaba 15 ppm de sulfatos. La Figura 3 muestra las imágenes de los cupones después de exponerlos a estas químicas de pasivación, seguidas de alta temperatura y cámara de humedad.

Resulta evidente a partir de la Figura 3 que el programa de tratamiento basado en estaño, junto con un aumento de la alcalinidad, protegerá el acero de condiciones intensamente corrosivas, incluyendo tanto cloruros como sulfatos.

REIVINDICACIONES

1. Método para inhibir la corrosión de un producto de acero, que comprende:

poner en contacto una superficie del producto de acero con una corriente de agua que incluye por lo menos una sal seleccionada del grupo que consiste en carbonatos, bicarbonatos, y combinaciones de los mismos en cantidades de entre 0,1 % y 25 % en peso,
poner en contacto la superficie del producto de acero con una corriente de agua que incluye una sal inhibidora de la corrosión estañosa, en el que la superficie del producto de acero presenta una temperatura de por lo menos 500 °C inmediatamente antes de poner en contacto la superficie con agua,
eliminar por evaporación el agua de la superficie de modo que queda un residuo de por lo menos una sal sobre la superficie y se forma una película de Sn (IV) sobre la superficie,
de manera que la concentración de la sal estañosa en la corriente de agua que entra en contacto con la superficie de acero está comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el agua que entra en contacto con la superficie del metal incluye una cantidad de por lo menos una sal tal que la alcalinidad del agua está comprendida en el intervalo de 25 ppm a 1.000 ppm.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento incluye por lo menos un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, inhibidores de corrosión de cobre a base de azol, tales como benzotriazol y ácido 2-butenodioico (Z), azoles halogenados y sus derivados, inhibidores de incrustaciones y dispersantes seleccionados del grupo que consiste en uno o más de polímeros de ácido carboxílico insaturado, tales como ácido poliacrílico, ácido homopolimaleico o copolimaleico (sintetizados a partir de rutas de solventes y acuosas); copolímeros de acrilato/ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (APMS), copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, terpolímeros de carboxilato/sulfonato/maleato, terpolímeros de ácido acrílico/AMPS; fosfonatos y fosfinatos, tales como ácido 2-fosfonobután-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietilidén-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris-metilén-fosfónico (ATMP), ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico (HPA), ácido dietilén-triamín-penta(metilén-fosfónico) (DETPMP), oligómero fosfinsuccínico (PSO); sales de molibdeno y tungsteno, incluyendo, por ejemplo, nitratos y nitritos; aminas, tales como N,N-dietilhidroxilamina (DEHA), dietilaminoetanol (DEAE), dimetiletanolamina (DMAE), ciclohexilamina, morfolina, monoetanolamina (MEA), un biocida, y combinaciones de los mismos.

4. Método según la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento puede incluir un inhibidor de corrosión secundario, que comprende otros iones metálicos con múltiples estados de oxidación, ortofosfatos, pirofosfatos, molibdatos, nitritos, de uno o más de polímeros de ácido carboxílico insaturado, tales como ácido poliacrílico, ácido homopolimaleico o copolimaleico (sintetizados a partir de rutas de solventes y acuosas); copolímeros de acrilato/ácido 2-acrilamido-2-metilpropán-sulfónico (APMS), copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, terpolímeros de carboxilato/sulfonato/maleato, terpolímeros de ácido acrílico/AMPS; fosfonatos y fosfinatos, tales como ácido 2-fosfonobután-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietilidén-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino-tris-metilén-fosfónico (ATMP), ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico (HPA), ácido dietilén-triamín-penta(metilén-fosfónico) (DETPMP), oligómero fosfinsuccínico (PSO); sales de molibdeno y tungsteno, incluyendo, por ejemplo, nitratos y nitritos; aminas, tales como N,N-dietilhidroxilamina (DEHA), dietilaminoetanol (DEAE), dimetiletanolamina (DMAE), ciclohexilamina, morfolina, monoetanolamina (MEA); azoles, tales como toliltriazol (TTA), benzotriazol (BZT), butilbenzotriazol (BBT), azoles halogenados, sus sales, y combinaciones de los mismos.

5. Método según la reivindicación 1, en el que la superficie del producto de acero presenta una temperatura de por lo menos 800 °C inmediatamente antes de que la superficie se ponga en contacto con el agua.

6. Método según la reivindicación 1, en el que la superficie del producto de acero presenta una temperatura superior a 1000 °C inmediatamente antes de que la superficie se ponga en contacto con el agua.

7. Método según la reivindicación 1, en el que por lo menos una sal seleccionada del grupo que consiste en carbonatos, bicarbonatos y combinaciones de los mismos está comprendida en cantidades de 1 % a 20 % en peso.

8. Método según la reivindicación 1, en el que por lo menos una sal seleccionada del grupo que consiste en carbonatos, bicarbonatos y combinaciones de los mismos está comprendida en cantidades de 5 % a 15 % en peso.

9. Método según la reivindicación 1, en el que la concentración de la sal estañosa en la corriente de agua que entra en contacto con la superficie de acero está comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 50 ppm.

10. Método según la reivindicación 1, en el que la concentración de la sal estañosa en la corriente de agua que entra en contacto con la superficie de acero está comprendida en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 10 ppm.

Gráficos de polarización cíclica

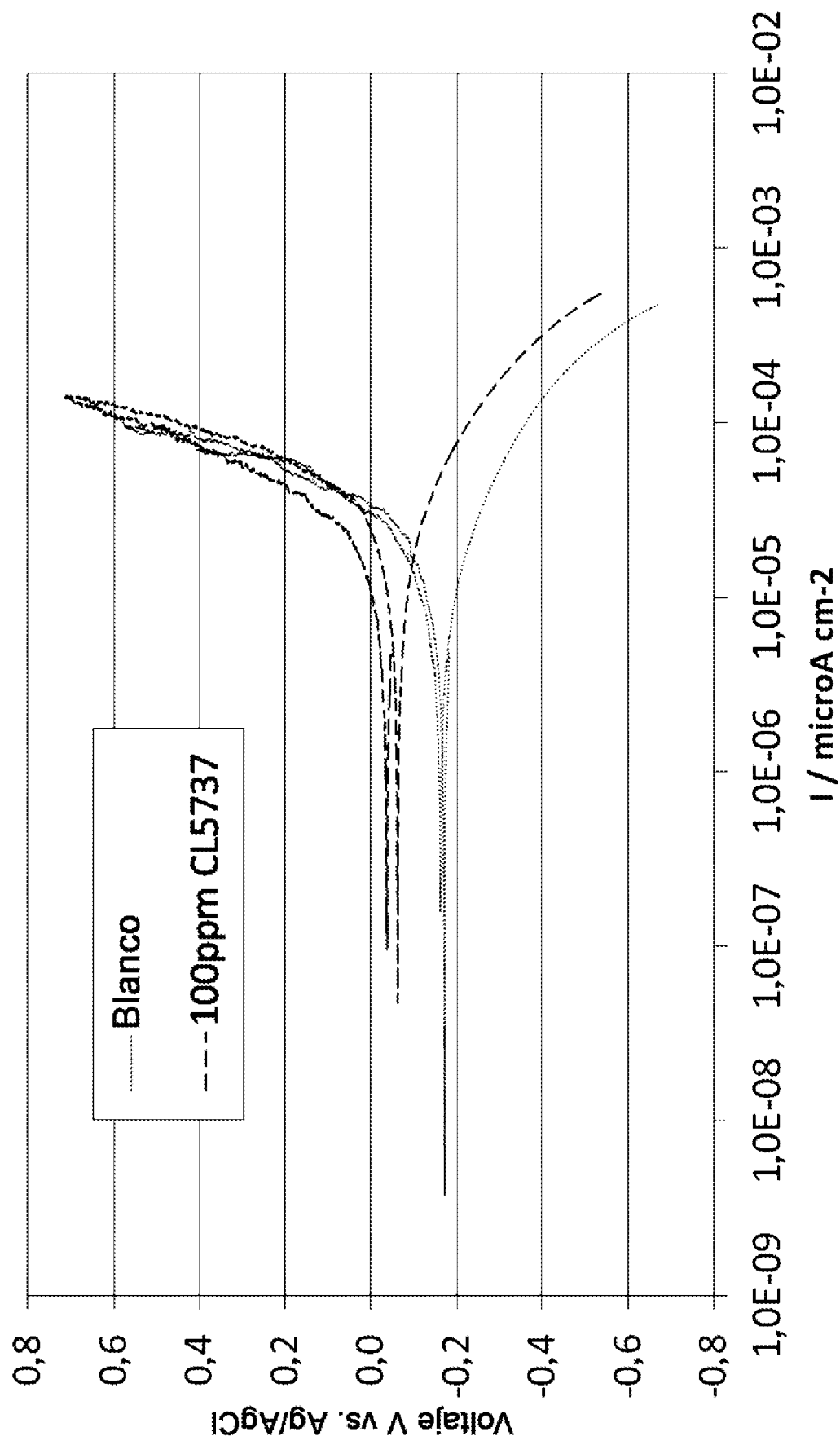
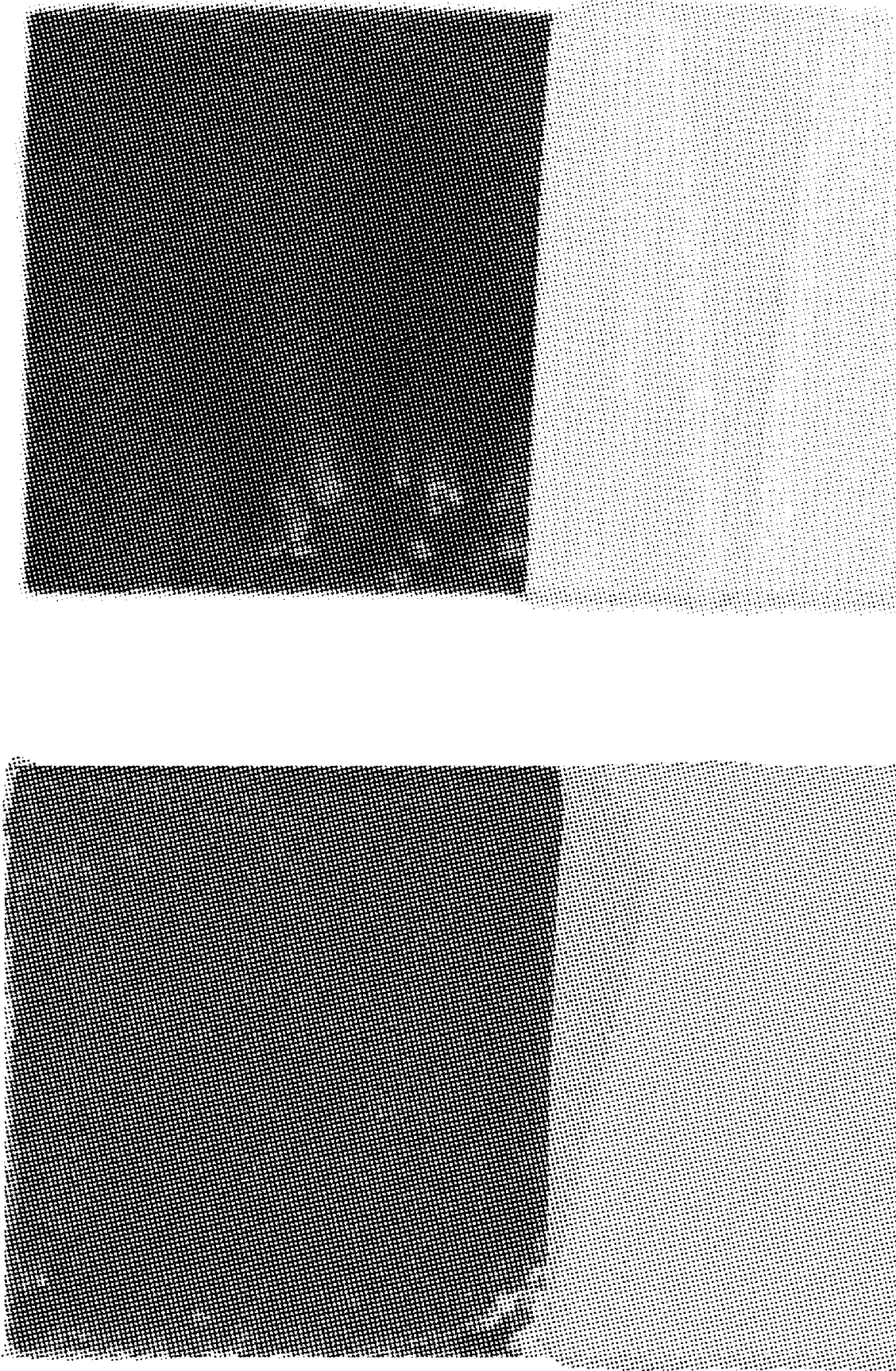


FIG. 1



BLANCO

FIG. 2

100 ppm CL₅₇₃₇

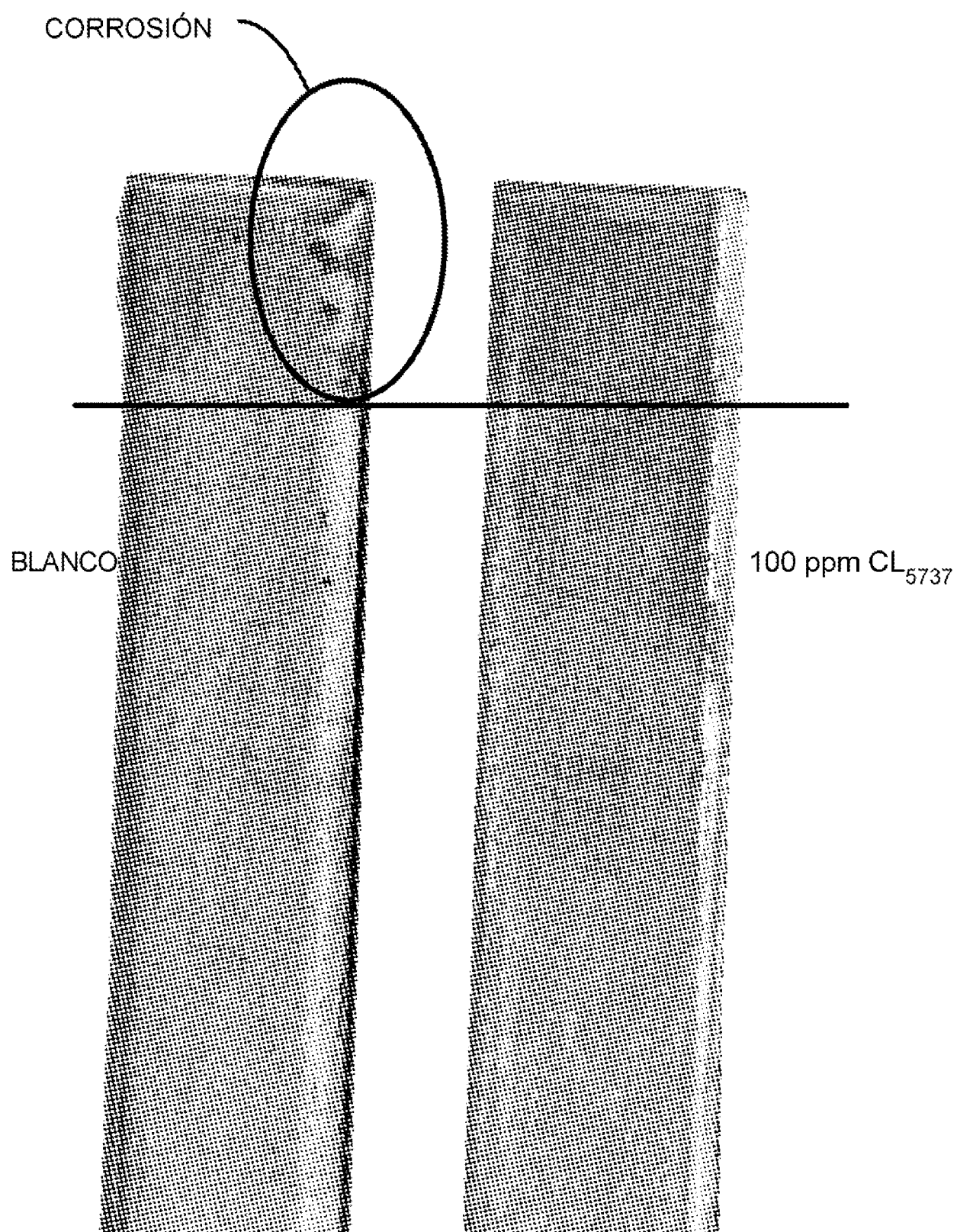


FIG. 3