

EFFECTO DE INHIBIDORES EN EL CONTROL DE CORROSION DE ACERO (0,1% C) EN AGUAS SALADAS

CUSTODIO VÁSQUEZ

Ingeniero Metalúrgica, M Sc.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UIS
Centro de Investigación en Corrosión, UIS

CLEMENTE RETAMOSO

Ingeniero Químico, M Sc.
Departamento de Ingeniería Química, UIS

RESUMEN

Se revisan en este trabajo los efectos que los cromatos y silicatos tienen en la inhibición de la corrosión de acero (0,1% C) en aguas saladas.

INTRODUCCION

Cuando en un sistema de procesamiento químico se pretende proteger un metal contra la corrosión por medio de la técnicas de la inhibición, además de conocer los tipos de corrosión prevalecientes en el sistema, es necesario saber sobre el comportamiento y las características físicas y químicas de la sustancia que se está empleando para disminuir la velocidad de corrosión.

es de gran valor tener información sobre aspectos tales como mecanismos de inhibición, limitaciones de uso, grado de toxicidad del inhibidor, reacciones secundarias y, sobre todo, eficiencia de la inhibición.

En el movimiento tecnológico de formación de una conciencia nacionalista de mejor utilización de recursos, especialmente de los materiales metálicos producido a nivel de la industria nacional, es urgente estar al tanto de las respuestas de estos materiales metálicos sometidos a las condiciones comercialmente más comunes. Estas respuestas pueden ser muy similares a las ya experimentadas en países con mucha tradición en la elaboración de materiales de todo tipo; sin embargo puede haber comportamientos muy particulares que pueden ser muy significativos en la economía de una aplicación.

Desde el punto de vista anteriormente descrito se justifica el estudio del proceso de inhibición, por medio de cromatos

y silicatos, de la corrosión de material ferroso nacional (acero 0,1% C) sumergido en agua salada. Igualmente se ha considerado necesario, para avanzar luego en la profundización de mecanismos y métodos, adelantar estudios que faciliten la comprensión del fenómeno de inhibición en situaciones que cuenten con buena información. Se aspira así a establecer un punto de referencia relativamente seguro que sirva de guía para la interpretación de los resultados de otros trabajos que se emprenderán sobre el apasionante e importante tema de la inhibición.

OBJETIVOS

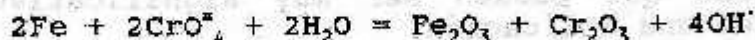
El objetivo general de este trabajo fue evaluar la acción inhibidora de cromatos y silicatos sobre la corrosión de aceros nacionales (0,1% C) sometidos en variadas condiciones, al contacto directo de su superficie con agua salada.

CONDICIONES PRELIMINARES BÁSICAS

Generalmente se entiende que los inhibidores son sustancias que añadidas en pequeñísimas cantidades a un corrosivo disminuyen con efectividad su actividad corrosiva sobre el material afectado. Dichas sustancias forman una capa protectora o un película invisible sobre el metal, a la manera de un verdadero recubrimiento, que se repara constantemente, en la eventualidad de un deterioro, debido a la permanente presencia de partículas inhibidoras en el ambiente corrosivo (1).

Los cromatos son sustancias que proporcionan una protección muy efectiva, llegando a reducir en un 95% o más la pérdida de material metálico. Tienen como grave inconveniente una reconocida toxicidad, aún a muy bajas concentraciones, que los hacen no utilizables por su probable impacto ambiental muy negativo. En la acción de los cromatos es muy importante el fenómeno de la adsorción que forma una película que puede ser de solo óxido férrico hidratado o de óxido férrico combinado con óxido crómico.

En ambos casos la reacción:



Es muy importante para explicar tanto la formación del óxido férrico como la del depósito doble de óxido férrico-

óxido crómico (2).

Los silicatos por su parte no son sustancias oxidantes y por consiguiente su posible acción protectora se basa en la ayuda que pueden prestar a un oxidante adicional, por ejemplo oxígeno disuelto, en la formación de la película de óxido férrico. La acción del silicato es por consiguiente más difícil de inclinar por el lado de la inhibición.

En general se necesita una concentración de cromatos de unos pocos cientos de p.p.m para garantizar una buena protección del acero. Este dato es muy importante para explicar por qué se tiende a abolir el uso de los cromatos como inhibidores, en medio acuoso. Estas concentraciones son lo suficientemente altas para afectar los acuíferos del ambiente natural si las aguas de proceso, cromatizadas, se descargan directamente en ellos. En caso de emplearse un sistema de tratamiento de las descargas, el costo de métodos del control de la corrosión por medio de cromatos pueden resultar muy altos.

El gran efecto inhibitor de los cromatos en medios acuosos, sin embargo, han estimulado el estudio de formulaciones para formar la película de óxido férrico-óxido crómico con bajo cromato residual. En este caso es necesario agregar una cantidad de cromato, cercana a la estequiométrica, para garantizar la formación de la película; conjuntamente con la adición de sustancias que faciliten la reacción de los cromatos sobre la superficie e impidan su posterior disolución (3). Este método permite trabajar con niveles residuales de cromatos del orden de unas pocas p.p.m.; lo cual puede ser atractivo para el control de la corrosión y para un mejor manejo ambiental. Aún estos bajos niveles de cromatos se consideran, por algunas autoridades, como nocivos para el medio ambiente.

En el aspecto mecánico se considera que el deterioro ocasionado por la acción corrosiva afecta intrínsecamente los materiales, haciendo que sus propiedades se degraden. Se estima, por otra parte, que el control de la velocidad de corrosión contribuye a mantener también las buenas propiedades mecánicas de un material.

En el aspecto metodológico es interesante comparar los resultados obtenidos por diferentes métodos de determinar la velocidad de corrosión. El método de la pérdida de peso proporciona un valor de la velocidad de corrosión promedio sobre varios días de avance del proceso corrosivo, lo cual implica cambios tanto en la superficie del material como en

la composición del medio corrosivo. Los métodos que se basan en el fenómeno de la polarización de los electrodos son instantáneos y, por consiguiente, facilitan más el control sobre el estado de la composición del medio corrosivo y de la superficie del material, las corrientes eléctricas y los cambios de potencial eléctrico que se requieren en el método pueden afectar el valor estimado. Ambos métodos por otra parte nada dicen sobre la influencia de los cambios en el régimen de flujo del medio corrosivo. Estos factores y otros que se pueden tener en consideración, justifican la planificación de ensayos de distinta naturaleza para una mejor apreciación de la velocidad de corrosión.

METODOLOGIA

Se estudió el método experimental de la manera más rápida posible con el fin de dar confiabilidad a los resultados experimentales, ya que todas las operaciones requieren de orden y cuidado para no alterar los resultados finales.

Se realizaron ensayos de pérdida de peso y de polarización lineal para determinar la velocidad de corrosión. A algunas probetas sometidas a ensayos de corrosión se les determinaron algunas de sus características mecánicas. Se trato de encontrar experimentalmente la relación entre la velocidad de corrosión y variables de composición tales como clase de inhibidor, silicato o cromato; concentración de inhibidor, tres niveles; clases de medios corrosivos, tres niveles: agua con cloruro de sodio, agua con dióxido de carbono y agua de pozo petrolero; concentración de medio corrosivo, varios niveles. Los ensayos de caracterización mecánica se diseñaron sólo para obtener un esbozo de las relaciones entre variables.

Materiales

Lamina de acero al 0,1% C.- Su composición fue determinada en los laboratorios de acerías Paz del Rio con los siguientes porcentajes en porcentaje en peso: C, 0,105; Mn, 0,395; P, 0,019; S, 0,014; Si, 0,11; Cu, 0,13. El análisis metalográfico reveló a 96X óxido globular de 12 micras y a 380 X con ataque de reactivo al 4% estructura ferrítica con muy poca perlita y algunas inclusiones no metálicas tipo aluminicas. Su dureza fue de 63 RB. Esta es una lámina comercial que permite el doblado en cualquier dirección, que se emplea en la construcción de cascos de barco, en

piezas de máquinas que requieren gran tenacidad en frío, en piezas de pequeño tamaño y formas sencillas en las cuales no sean necesarios altos valores de resistencia mecánica y en la fabricación de ejes. Su densidad resultó del orden de 7,86 g/cc.

Sustancias químicas.- Cromato de sodio inhibidor; silicato de sodio inhibidor; hexametiltetramina inhibidor; ácido clorhídrico 1N; ácido clorhídrico 10%; soda cáustica 10%; solución buffer analítica, pH 7; dióxido de carbono; alcohol metílico; gasolina y vaselina.

Reactivos par agua de mar artificial. -Cloruro de magnesio hexahidratado; cloruro de calcio, anhidro; cloruro de estaño, hexahidratado; cloruro de potasio; bicarbonato de sodio; bromuro de potasio; ácido bórico; fluoruro de sodio y cloruro de sodio.

Preparación de los reactivos y medios corrosivos.

Se prepararon soluciones madres así: 100 ml de cromato de sodio con 40 g/l y 100 ml de silicato de sodio con 4 g/l. Para preparar los medios corrosivos inhibidos se procedió a tomar volúmenes de solución madre de inhibidor que se midieron por medio de bureta graduada, se agregaron a un balón de 100 cc y se aforaron agregando el respectivo medio corrosivo. Para la preparación del agua de mar artificial se siguió la norma ASTM D1141-52 (Standard specification for substitute ocean water) que no tiene en cuenta los elementos disueltos en concentraciones debajo de 0,005 ppm. Las soluciones de cloruro de sodio al 1, 2 y 3% se prepararon con agua destilada desionizada y con cloruro de sodio analítico, el agua de pozo petrolero fue traída del El Centro, Barrancabermeja, Santander y tuvo la siguiente composición: Dureza, 92,5 ppm como carbonato de calcio; pH, 8,8; sulfitos, 1,6 mg/l como ión; oxígeno disuelto, 7 mg/l; fosfatos, 0,7 mg/l como P_2O_5 ; silicatos, 30 ppm, como SiO_2 ; alcalinidad 46 mg/l como carbonato de calcio; alcalinidad total, 201 mg/l como carbonato de calcio; hierro, 0,05 ppm.

Ensayos de pérdidas de peso

Equipo empleado.- Se utilizaron principalmente los siguientes elementos: Balanza analítica, marca Bicasa 210; pinzas corrientes; medidor de pH digital, Orion Research modelo 601; ventilador secador; desecador; cilindro de dióxido de carbono; cepillo de nylon; jugo de lijas y

cepillos para pulir probetas y distribuidores de dióxido de carbono con manguera de 3/16".

Preparación de las muestras metálicas.- Se cortaron cupones o probetas de 2 cm x 3,5 cm y 1,0 mm de espesor, en el extremo se taladraron con brocas de 1/16" y, para que todas las probetas tuvieran la misma superficie, se pasaron en bloques por todos los cuatro lados a una rectificadora. Se sometieron a un decapado intenso con ácido clorhídrico comercial para eliminar el óxido y la grasa, se lavaron con agua destilada, se neutralizaron con soda cáustica y al final, se lavaron nuevamente con agua destilada. Posteriormente se pulieron pasándolas por la serie de lijas gruesa-fina hasta terminar en un paño y se rectificaron en su área (2 cm x 3 cm). Se lavaron con alcohol metílico, se secaron con aire caliente y se cubrieron con vaselina para guardarlas en el desecador. Al momento de comenzar el ensayo se lavaron con gasolina, agua, jabón y alcohol metílico; se secaron y se sometieron a la primera pesada y se pasaron de inmediato al procesamiento estático dentro del medio corrosivo e inhibidor.

Preparación de la probeta al cambiar la solución.- Cada treinta días se cambió la solución corrosiva por otra fresca hasta completar cuatro pesadas. Antes de pesar se removió el óxido de la superficie, teniendo cuidado de no perder metal en esta operación; para este fin se quitó el óxido débilmente adherido, con un chorro de agua, se hizo un lavado con agua, jabón y un cepillo de Nylon suave hasta quitar el máximo de óxido, se realizó un decapado con ácido clorhídrico 1N y hexametilén tetraamina 4% en peso como inhibidor, de acuerdo con la norma DIN 50938 numerale 5.5.1 y 5.5.2, que garantiza una pérdida de metal menor que 0,5 g/m². La pérdida de peso debida al decapado se determinó experimentalmente, realizando un ensayo sobre probetas limpias, obteniendo que en treinta minutos de ensayo desaparecen las trazas de óxidos y se pierden, en promedio, 0,05 mg de material. Este último valor se descontó luego de la pérdida de peso obtenida en los ensayos de corrosión.

Procedimiento experimental.- Una vez preparados los reactivos, las muestras y las soluciones corrosivas se iniciaron las pruebas de laboratorio con la primera pesada de las probetas y la toma del pH inicial de la solución corrosiva más el inhibidor. Los ambientes corrosivos agua de mar artificial; agua + 1% de NaCl; agua + 2% de NaCl; agua + 3% NaCl; agua + 1% de NaCl + CO₂ saturado; agua de pozo petrolero y agua de pozo petrolero + CO₂ saturado, en

total nueve soluciones, se ensayaron, cada uno, con cromato de sodio al 0,05%, 0,1% y 0,5%, con silicato de sodio al 0,005%, 0,01% y 0,05% y sin inhibidor. En total se montaron 63 celdas de pruebas en vasos de 100 cc, tapados y sellados con cinta de papel para simular un sistema cerrado. Las probetas se suspendieron en la tapa del vaso por medio de una cuerda de nylon, cada 10 días se medía el pH de la solución hasta completar 30 días; al cabo de los cuales se cambiaba la solución, se limpiaba y se pesaba la probeta, repitiéndose la operación hasta completar cuatro ciclos en 120 días. Cuatro datos de pérdida de peso se obtuvieron así por cada probeta, para preparar los ambientes corrosivos saturados con CO₂ se utilizó un cilindro de CO₂ con distribuidor y manguera para conducir el gas a cada vaso. El gas se burbujeaba durante 30 minutos cada 12 horas, comprobándose que en esta forma se mantenía la solución muy cerca a la saturación porque en las 12 horas su pH pasaba, solamente de 5,2 a 5,3.

Ensayos de polarización lineal.

Equipo empleado.- Para realizar los ensayos se utilizaron los siguiente equipos: Potenciostato PS3, forschunesinstitut Meinsberg, GDR, con 1000 ma de enlace; celda de vidrio especilamente diseñada para los ensayos; voltímetro digital, Simpson, modelo 461-2; variador de potencial; electrodo de platino; electrodo de calomel; electrodo de acero al 0,1% de carbono; cables para conexión eléctricas; un cilindro de CO₂; ventilador - secador; cepillo de nylon; juego de lijas; soporte y pinzas par el recipiente de calomel y manguera de 3/16".

Preparación de las muestras metálicas.- El electrodo metálico de acero 0,1% C, que se utilizó en la celda electroquímica, se preparó de la siguiente manera: de la misma lámina utilizada para obtener las probetas del ensayo de gravimetría, se cortaron secciones de forma circular de 0,564 cm de radio con el fin de obtener un área de 1 cm² y se soldaron cada una a un alambre de cobre de una longitud aproximada de 60 cm, que se introdujo en tubo de vidrio de 40 cm de longitud, el extremo soldado y la probeta se cubrieron con resina epoxi, de tal manera que quedaran tubo y probeta unidos. Una cara de la probeta que se dejó completamente descubierta se pulió con la serie de lija (280-600) y con el paño, antes de cada ensayo la probeta-electrodo se sometió a un decapado con ácido clorhídrico diluido al 10 durante 30 minutos, se cepillo con agua y jabón hasta quedar la superficie completamente libre de

óxido, finalmente se lavó con alcohol metílico y agua destilada y se secó con aire caliente.

Montaje de la celda de trabajo.- En una celda de vidrio de 1500 cc aproximadamente, apropiada para este tipo de ensayos, se colocó la probeta-electrodo que constituyó el electrodo de trabajo del sistema. Como electrodo de referencia se utilizó el de calomel unido a un capilar que se acercó a la superficie del electrodo de trabajo hasta una distancia de dos diámetros externos del capilar. El contraelectrodo se construyó de platino y se colocó enfrente al electrodo de trabajo.

Calibración del electrodo de referencia.- El electrodo de calomel saturado se calibró utilizando soluciones buffer de pH tanto del lado ácido como del lado básico y un medidor digital de ph. Después de calibrado se lavó bien con agua destilada, se secó y se agregó una solución de cloruro de potasio saturada.

Calibración del potencióstato.- Para la calibración del potencióstato se empleó la norma ASTM G5-71.

Procedimiento experimental.- Para realizar los ensayos se siguieron las experiencias obtenidas en la calibración del potencióstato y las recomendadas del ASTM y NACE al respecto de estos ensayos. Se tuvo especial cuidado en trabajar el barrido de potencial a una velocidad que no afecta las curvas de polarización.

RESULTADOS

Datos obtenidos experimentalmente.

Los resultados obtenidos de la experimentación diseñada se presenta en la Tabla 1 y 2. En la primera se muestra lo encontrado para la inhibición por medio de los silicatos y en la segunda lo correspondiente a los cromatos.

Tratamiento estadístico de los resultados.

El objetivo de esta parte del estudio es realizar una indagación sobre la forma matemática de relacionar los datos obtenidos con el propósito si es posible, de comparar los resultados, de hacer una introducción a los posibles mecanismos, de tener la manera de optimizar aplicaciones etc.

TABLA 1. Inhibidores de la corrosión por agua salada usando silicatos.

| x(1,j) % | x(2,j) (%x100) | x(3,j) nivel | r(j) grav. m.p.y. | r(j) polar. m.p.y. | tiempo ensayo días | eficienc. % |
|-------------|-------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|
| 1 | 0,5 | 0 | 2,62 | 1,70 | 143 | 8,38 |
| 1 | 1,0 | 0 | 2,34 | 1,76 | 143 | 18,18 |
| 1 | 5,0 | 0 | 1,93 | 1,31 | 143 | 35,32 |
| 1 | 0,0 | 0 | 2,86 | 1,97 | 143 | ---- |
| 2 | 0,5 | 0 | 2,45 | 1,98 | 142 | 27,51 |
| 2 | 1,0 | 0 | 2,83 | 1,44 | 142 | 16,27 |
| 2 | 5,0 | 0 | 2,00 | 1,43 | 142 | 40,83 |
| 2 | 0,0 | 0 | 3,38 | 2,84 | 142 | ---- |
| 3 | 0,5 | 0 | 2,32 | 3,50 | 141 | 5,31 |
| 3 | 1,0 | 0 | 2,35 | 3,03 | 141 | 4,08 |
| 3 | 5,0 | 0 | 1,90 | 1,18 | 141 | 22,45 |
| 3 | 0,0 | 0 | 2,45 | 4,17 | 141 | ---- |
| 1 | 0,5 | 1 | 4,71 | 3,83 | 132 | 33,66 |
| 1 | 1,0 | 1 | 6,85 | 1,94 | 132 | 3,93 |
| 1 | 5,0 | 1 | 4,86 | 3,03 | 132 | 4,86 |
| 1 | 0,0 | 1 | 7,13 | 5,94 | 132 | ---- |
| 2 | 0,5 | 1 | 3,31 | 4,93 | 139 | 38,32 |
| 2 | 1,0 | 1 | 3,89 | 5,15 | 139 | 28,09 |
| 2 | 5,0 | 1 | 2,87 | 3,59 | 139 | 46,95 |
| 2 | 0,0 | 1 | 5,41 | 5,43 | 139 | ---- |
| 3 | 0,5 | 1 | 7,44 | 4,79 | 140 | 20,26 |
| 3 | 1,0 | 1 | 6,94 | 4,56 | 140 | 25,62 |
| 3 | 5,0 | 1 | 3,17 | 7,56 | 140 | 66,02 |
| 3 | 0,0 | 1 | 9,33 | 7,99 | 140 | ---- |
| 0,5 | 0,5 | 0 | 2,62 | 1,26 | 144 | 6,76 |
| 0,5 | 1,0 | 0 | 2,33 | 1,26 | 144 | 17,08 |
| 0,5 | 5,0 | 0 | 1,80 | 2,08 | 144 | 35,94 |
| 0,5 | 0,0 | 0 | 2,81 | 3,83 | 144 | ---- |
| 0,5 | 0,5 | 1 | 4,45 | 4,56 | 130 | 43,95 |
| 0,5 | 1,0 | 1 | 3,58 | 2,15 | 130 | 54,91 |
| 0,5 | 5,0 | 1 | 2,01 | 2,13 | 130 | 74,69 |
| 0,5 | 0,0 | 1 | 7,94 | 4,61 | 130 | ---- |
| 4 | 0,5 | 0 | 1,80 | 1,97 | 130 | 58,14 |
| 4 | 1,0 | 0 | 2,85 | 2,79 | 130 | 33,72 |
| 4 | 5,0 | 0 | 0,48 | 1,03 | 130 | 88,84 |
| 4 | 0,0 | 0 | 4,30 | 3,11 | 130 | ---- |

TABLA 2. Inhibidores de la corrosión por agua salada usando cromatos.

| x(1,j) % | x(2,j) (%x100) | x(3,j) nivel | r(j) grav. m.p.y. | r(j) polar. m.p.y. | tiempo ensayo días | eficienc. % |
|-------------|-------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|
| 1 | 5 | 0 | 0,15 | 0,13 | 143 | 94,76 |
| 1 | 10 | 0 | 0,27 | 0,10 | 143 | 90,56 |
| 1 | 50 | 0 | 0,08 | 0,06 | 143 | 97,20 |
| 1 | 0 | 0 | 2,86 | 1,97 | 143 | ---- |
| 2 | 5 | 0 | 0,36 | 0,20 | 142 | 89,35 |
| 2 | 10 | 0 | 0,41 | 0,20 | 142 | 87,87 |
| 2 | 50 | 0 | 0,16 | 0,11 | 142 | 95,27 |
| 2 | 0 | 0 | 3,38 | 2,84 | 142 | ---- |
| 3 | 5 | 0 | 0,44 | 0,42 | 141 | 82,04 |
| 3 | 10 | 0 | 0,27 | 0,13 | 141 | 88,98 |
| 3 | 50 | 0 | 0,58 | 0,10 | 141 | 76,33 |
| 3 | 0 | 0 | 2,45 | 4,17 | 141 | ---- |
| 1 | 5 | 1 | 0,07 | 0,10 | 132 | 99,02 |
| 1 | 10 | 1 | 0,07 | 0,05 | 132 | 99,16 |
| 1 | 50 | 1 | 0,02 | 0,03 | 132 | 99,72 |
| 1 | 0 | 1 | 7,13 | 5,94 | 132 | ---- |
| 2 | 5 | 1 | 0,84 | 0,25 | 139 | 84,47 |
| 2 | 10 | 1 | 0,31 | 0,13 | 139 | 94,27 |
| 2 | 50 | 1 | 0,20 | 0,03 | 139 | 96,30 |
| 2 | 0 | 1 | 5,41 | 5,43 | 139 | ---- |
| 3 | 5 | 1 | 0,68 | 0,34 | 140 | 92,71 |
| 3 | 10 | 1 | 0,36 | 0,12 | 140 | 96,14 |
| 3 | 50 | 1 | 0,30 | 0,28 | 140 | 96,78 |
| 3 | 0 | 1 | 9,33 | 7,99 | 140 | ---- |
| 0,5 | 5 | 0 | 0,00 | 0,08 | 144 | 100,00 |
| 0,5 | 10 | 0 | 0,00 | 0,10 | 144 | 100,00 |
| 0,5 | 50 | 0 | 0,00 | 0,00 | 144 | 100,00 |
| 0,5 | 0 | 0 | 2,81 | 3,83 | 144 | ---- |
| 0,5 | 5 | 1 | 0,27 | 0,07 | 130 | 96,60 |
| 0,5 | 10 | 1 | 0,30 | 0,05 | 130 | 96,22 |
| 0,5 | 50 | 1 | 0,14 | 0,05 | 130 | 98,24 |
| 0,5 | 0 | 1 | 7,94 | 4,61 | 130 | ---- |
| 4 | 5 | 0 | 0,26 | 0,20 | 130 | 93,95 |
| 4 | 10 | 0 | 0,37 | 0,24 | 130 | 91,40 |
| 4 | 50 | 0 | 0,12 | 0,03 | 130 | 97,21 |
| 4 | 0 | 0 | 4,30 | 3,11 | 130 | ---- |

Inicialmente se supuso que los datos obtenidos se pueden correlacionar por medio de una expresión matemática del

tipo:

$$r(j) = a(1) \cdot x(1,j) + a(2) \cdot x(2,j) + a(3) \cdot x(3,j) + \dots \\ \dots a(4) \cdot x(1,j) \cdot x(2,j) + a(5) \cdot x(1,j) \cdot x(3,j) + \dots \\ \dots a(6) \cdot x(2,j) \cdot x(3,j) + a(7) \cdot x(1,j) \cdot x(2,j) \cdot x(3,j) + \\ \dots a(8)$$

Donde,

- $r(j)$: Velocidad de corrosión en m.p.y., en el experimento j
 $x(1,j)$: % de sal en el medio corrosivo del experimento j
 $x(2,j)$: % de inhibidor en el medio corrosivo (*100) en experimento j
 $x(3,j)$: Nivel de dióxido de carbono en el medio corrosivo en el experimento j

Los valores de los coeficientes de la correlación anterior se obtuvieron de los resultados experimentales por medio de un procedimiento de mínimos cuadrados, que se explica brevemente a continuación. Si son n los experimentos, se deben determinar los coeficientes $a(1), a(2) \dots a(8)$ de tal modo que la diferencia:

$$D^2 = \sum_{j=1}^n (r(j) - (a(1)x(1,j) + a(2)x(2,j) + \dots))^2$$

resulte mínima. Para alcanzar este objetivo matemáticamente es necesario que se cumplan ocho condiciones:

$$\frac{\partial D^2}{\partial a(i)} = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, 8$$

Estas ocho condiciones definirán ocho ecuaciones con ocho incógnitas que son $a(1), a(2), \dots, a(8)$.

La matriz generada por las condiciones anteriores expuestas tienen 8×9 términos. La parte de esta matriz que contiene los coeficientes de la correlación buscada es simétrica lo cual facilita un poco la obtención de los respectivos términos. Para la obtención específica de los 8×9 términos se elaboró un programa especial de computador. Se obtiene así un conjunto de 8 ecuaciones con ocho incógnitas que son

los coeficientes que se desean determinar. Luego, mediante un sistema de solución de ecuaciones simultáneas (4), se calculan por programación los valores de $a(1)$, $a(2)$..., $a(8)$.

Presentación de los resultados de análisis estadístico.

Aplicando la metodología sugerida en el numeral anterior se establecieron las siguientes relaciones matemáticas entre las variables y el respectivo ajuste:

Para los silicatos:

$$r = 0,1134692 \cdot x(1) - 0,06087202 \cdot x(2) + 2,5158 \cdot x(3) - 0,08956389 \cdot x(1) \cdot x(2) - 0,6109348 \cdot x(1) \cdot x(3) - 0,3830234 \cdot x(2) \cdot x(3) - 0,3500184 \cdot x(1) \cdot x(2) \cdot x(3) + 2,58,7268$$

La desviación estándar de esta predicción resultó ser:

$$s = 1,0066$$

para los cromatos:

$$r = 0,168469 \cdot x(1) - 0,0267958 \cdot x(2) + 1,797718x(3) - 0,002228525 \cdot x(1) \cdot x(2) - 0,09891689x(1) \cdot x(3) - 0,04427172 \cdot x(2) \cdot x(3) - 0,002048641 \cdot x(1) \cdot x(2) \cdot x(3) + 1,121195$$

La desviación estándar calculada fue:

$$s = 2,039$$

Las desviaciones estándar indican que el modelo matemático escogido no representa muy bien los datos experimentales, especialmente los del cromato. Inicialmente se pensó que la ecuación era muy lineal y por eso se probó con una que incluía términos elevados al cuadrado de la sumatoria. La desviaciones estándar mejoraron sólo ligeramente, por lo cual se acudió a otra representación. Se postuló que el factor más importante en la discrepancia era la falta de acople entre la ecuación propuesta y el mecanismo físico-químico del fenómeno de la inhibición, se consideró necesario probar con modelos matemáticos más acordes con la realidad. Si se acepta que el inhibidor actúa por un mecanismo de adsorción sobre la superficie del metal, reduciendo la fracción de superficie metálica expuesta al

medio corrosivo, y los agentes corrosivos por mecanismos combinados de difusión y reacción electroquímica sobre la superficie se llega a expresiones como la que se muestra a continuación, que en apariencia es muy sencilla:

$$r(j) = a(1)x(1,j) + a(3,j)x(3,j) + a(4)/(1 + a(2)x(2,j))$$

Para aplicar el método de los mínimos cuadrados a esta relación, por esta uno de los coeficientes, $a(2)$, en una suma de un denominador, hay que modificar el procedimiento, tal como se explica a continuación.

Considerando un nivel constante para $x(2,j)$ la ecuación se puede presentar así:

$$r(j) = a(1)x'(1,j) + a(3)x'(3,j) + a(4) 1'$$

Donde,

$$x'(1,j) = x(1,j)/(1+a(2)x(2,j))$$

$$x'(3,j) = x(3,j)/(1+a(2)x(2,j))$$

$$x'(4,j) = 1/(1+a(2)x(2,j))$$

En esta forma la expresión a minimizar es:

$$D^2 = \sum (r(j) - a(1)x'(1,j) - a(3)x'(3,j) - a(4) 1')^2$$

Aplicando las tres condiciones:

$\partial D^2/\partial a(1) = 0$; $\partial D^2/\partial a(3) = 0$; $\partial D^2/\partial a(4) = 0$, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\sum r(j)x'(1,j) = a(1)\sum x'(1,j)^2 + a(3)\sum x'(3,j)x'(1,j) + a(4)\sum 1'x'(1,j)$$

$$\sum r(j)x'(3,j) = a(1)\sum x'(1,j)x'(3,j) + a(3)\sum x'(3,j)^2 + a(4)\sum 1'x'(3,j)$$

$$\sum r(j)1' = a(1)\sum x'(1,j)1' + a(3)\sum x'(3,j)1' + a(4)\sum 1'1'$$

Como en las ecuaciones anteriores no resulta $a(2)$ en una forma explícita y si se aplica la otra condición:

$$\partial D^2/\partial a(2) = 0$$

Resulta un sistema de ecuaciones con términos no lineales, difíciles de manejar analíticamente, se acude a un procedimiento alternativo muy eficiente y sencillo de aplicar en el computador, que consiste en lo siguiente:

1. Se supone un valor de $a(2)$.
2. Se calculan los n términos de cada variable $x'(1,j)$, $x'(3,j)$, $1'$.
3. Se calculan los términos correspondientes a la sumatoria de las tres ecuaciones simultáneas anteriormente presentada.
4. Se resuelven las ecuaciones simultáneas resultantes en el ordinal anterior.
5. Se calcula con los coeficientes $a(1)$, $a(2)$, $a(3)$ y $a(4)$ y los datos experimentales la desviación estándar.
6. Se supone un nuevo valor de $a(2)$, se repite el procedimiento, hasta determinar una nueva desviación estándar.
7. Se repite el procedimiento, comparando desviaciones, hasta encontrar el coeficiente $a(2)$ que da la menor desviación estándar.

Procediendo en la manera que se acaba de indicar se determinaron las siguientes ecuaciones:

Para silicatos:

$$r = (0,233x(1) + 3,766x(3) + 2,576)/(1 + 0,281x(2))$$

con una desviación estándar:

$$s = 1,077065$$

Para cromatos:

$$r = (0,336x(1) + 4,439x(3) + 2,462)/(1 + 2,54x(2))$$

con una desviación estándar:

$$s = 0,5261155$$

Las anteriores son las correspondientes respuestas a los datos para el método gravimétrico de determinación de la velocidad de corrosión. Se aplicó igual metodología a las velocidades obtenidas por medio de la polarización lineal y se encontraron los siguientes resultados:

Para silicatos:

$$r = (0,5350601x(1) + 2,834173x(3) + 1,390098) / (1 + 0,102x(2))$$

con una desviación estándar:

$$s = 1,118500$$

Para cromatos:

$$r = (0,4411287x(1) + 3,009095x(3) + 2,262573) / (1 + 4,34x(2))$$

con una desviación estándar:

$$s = 0,44708016$$

Se destaca la correspondencia entre los resultados de método gravimétrico al ser comparado con los de polarización, lo cual indica que la polarización lineal se puede aplicar, con las debidas precauciones en el sistema bajo estudio para, por ejemplo, monitorear las velocidades de corrosión o para hacer estudios más rigurosos sobre mecanismos.

La correlación estándar para la correlación de los cromatos bajó drásticamente (más de cuatro veces con relación al modelo lineal), lo cual indica que la acción de los cromatos está muy relacionada con la adsorción sobre la superficie que impide las respectivas reacciones químicas y electroquímicas. La desviación estándar para las correlaciones de los silicatos se mantuvo cerca al valor anterior lo cual indica que la experimentación se llevó a cabo en una región donde no se nota el efecto de la adsorción o que los silicatos tienen un mecanismo de acción diferente. Esta última puede ser una fuerte razón puesto que en la acción de los silicatos parece tener un gran efecto el nivel del oxígeno disuelto. De todas maneras, la variabilidad de los resultados indican que los factores no controlados, tales como los ambientales y el nivel de oxígeno disuelto juegan un papel importante en el fenómeno estudiado.

Efecto de la corrosión en la resistencia a la tracción.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la resistencia a la tracción de muestras de acero 0,1% C, después de sometidas a la acción de la corrosión en los medios que fueron objeto de este estudio. En general las probetas que fueron atacadas en medios no controlados por inhibición

mostraron menor carga máxima; aquellos controlados con silicatos carga intermedia y las controladas con cromato exhibieron el mejor comportamiento.

Los resultados indican que en la medida en que se controle mejor la corrosión se una pieza metálica, sus propiedades mecánicas permanecerán en su valor primitivo.

Observaciones realizadas en los ensayos gravimétricos.

La técnica de pérdida de peso permite obtener resultados y elaborar conclusiones son base en la sola apreciación de lo que ocurre en cada celda. en este trabajo se hizo un seguimiento continuo del estado de cada probeta sometida a corrosión y se comparó con los resultados cuantitativos, comprobándose que efectivamente existe una buena correlación entre el aspecto del sistema sometido a corrosión y el deterioro efectivo del material puesto a ensayo.

TABLA 3. Resultado de un ensayo de resistencia a la tracción de láminas de acero .1% C afectadas por corrosión en aguas saladas.

| Medio corr (SOLUCION) | Ppl Kg | Pmax Kg | elp Kg/mm | Klp mm | Elp | E |
|--------------------------|-----------|------------|--------------|-----------|---------|-------|
| 2%, Blanco | 350 | 473 | 17,5 | 0,750 | 0,03125 | 560,0 |
| 2%, 0,01%Si | 350 | 482 | 17,5 | 0,625 | 0,02604 | 672,0 |
| 2%, 0,1%Si | 400 | 508 | 20,0 | 0,750 | 0,03125 | 540,0 |
| 2%+C, Blan | 360 | 482 | 10,0 | 0,575 | 0,02495 | 721,4 |
| 2%C, 0,1%Si | 330 | 462 | 16,5 | 0,550 | 0,02291 | 720,2 |
| 2%C, 0,1%Cr | 450 | 590 | 22,5 | 0,875 | 0,03645 | 617,3 |
| Pz+C, Blanc | 350 | 483 | 17,5 | 0,688 | 0,02866 | 610,6 |
| PzC, 0,01%S | 370 | 510 | 18,5 | 0,575 | 0,02395 | 772,4 |
| PzC, 0,1%Cr | 370 | 504 | 18,5 | 0,688 | 0,02866 | 645,5 |
| Mr, Blanco | 390 | 504 | 19,5 | 0,650 | 0,02708 | 720,0 |
| Mr, 0,01%Si | 400 | 560 | 20,0 | 0,775 | 0,03229 | 619,4 |
| Mx, 0,1%CrO | 440 | 552 | 22,0 | 0,750 | 0,03125 | 704,0 |

Tanto el aspecto físico de la probeta como el aspecto y color de la solución, a través del tiempo que dura el ensayo gravimétrico, son los parámetros básicos para determinar la eficiencia del inhibidor o la agresividad del sistema. Así para todos aquellos casos donde se emplearon los cromatos, tanto la probeta como la solución

permanecieron prácticamente inalteradas con el tiempo; mientras que aquellos en que se usaron los silicatos, se observó que la probeta sufre una rápida oxidación y el color de la solución progresivamente de transparente a marrón intenso. Para los caso en que no se empleó inhibidor al deterioro de la probeta fue fácilmente apreciado, lo mismo que el cambio de color de la solución que paso de transparente a un marrón naranja, presentando una gran cantidad de óxido precipitado, no sólo en el fondo y paredes del vaso sino sobre la superficie de la probeta.

En la inhibición con cromatos se observó en especial que la pérdida de material por corrosión es muy baja y concentrada en zonas determinadas de la probeta, sobre todo en aquellas que presentan alguna irregularidad como poros, huecos, grietas y bordes. En todos estos sitios se forma una capa de óxido casi instantánea en forma abultada, de grano grueso y color pardo rojizo que se adhiere fuertemente a la superficie y sólo se cae con una limpieza a fondo.

El color de la solución que contiene cromatos se mantiene constante, debido a que la disolución de óxido es mínima. Sólo se observa un pequeño cambio de un amarillo claro a uno un poco más intenso. Con los silicatos, en cambio, las pérdidas de peso son apreciables y el óxido formado en parte se deposita cubriendo toda la superficie metálica y parte va al fondo de la celda. La capa de óxido que se forma con los silicatos es de dos tipos, una de grano grueso y otra de grano fino. Se observa que a mayor tamaño de grano de la capa, mayor en la adherencia a la superficie metálica y por ende la protección. La capa de óxido de grano fino se desprende fácilmente y esto permite que nuevamente se oxide el metal, ocasionando por consiguiente mayor pérdida de peso. A diferencia de los cromatos, el tipo de corrosión que se presenta en los sistema inhibidos con silicatos es más uniforme, aunque en alguna probetas se observa al microscopio un ataque localizado. El color de la solución cambia notablemente cuando hay silicatos con inhibidor, a medida que la corrosión aumenta el color se torna más oscuro y llega, en algunos casos, a impedir la apreciación visual de la probeta.

En los sistemas que no tienen inhibidor la corrosión es apreciablemente grande. La probeta pierde peso con gran facilidad y rapidez. La capa de óxido que se forma de grano fino y constantemente se desprende de la superficie para dar lugar a una nueva.

La probeta sufre alteraciones en su aspecto fisico bastante

notorias. Cuando el medio es muy agresivo, la probeta se desgasta de tal forma que resultan huecos profundos y deterioro apreciable de los bordes de la superficie metálica; siendo la pérdida de peso considerablemente alta. El color de la solución cambia de transparente a marrón rojizo intenso t en muchos casos se presentan un aspecto brillante de tonalidad lila y azules.

Para todos los casos, con inhibidor, después del proceso de limpieza de la probeta, al terminar un ensayo gravimétrico, se observan sobre la superficie metálica ciertas manchas oscuras, que para el caso de cromatos son negras y pequeñas, mientras que para las probetas sometidas a la acción de soluciones con silicato, estas manchas son más claras y grandes. A pesar de la profunda limpieza y decapado que se hizo a las probetas, las manchas debido al efecto del inhibidor son muy difíciles de eliminar.

Observaciones realizadas en los ensayos con el método de polarización lineal.

El aumento en la eficiencia del inhibidor coincidió con un aumento en el valor absoluto de la pendiente $\partial E/\partial i$, la cual se tomó a partir de los primeros 40 mv. Así las curvas de polarización que se obtuvieron en soluciones corrosivas inhibidas con cromatos, tienen pendientes altas, en algunos casos tienden a infinito, lo que significa que la eficiencia del cromato es casi 100% y la velocidad de corrosión tiende a un mínimo. Las curvas de polarización que se obtuvieron en soluciones corrosivas inhibidas con silicatos, por su parte, presentaron pendientes pequeñas; en estos casos los valores absolutos de $\partial E/\partial i$ son relativamente bajos, por lo mismo, la velocidad de corrosión y la icor son altas. En los sistemas sin inhibidor, $\partial E/\partial i$ disminuye notablemente, siendo, por consiguientes apreciablemente altas las velocidades de corrosión y la icor. En las Tablas 1 y 2 se deduce que las mayores eficiencias para las diferentes concentraciones de cromatos utilizadas, están comprendidas entre 89,93% y 100% y para los silicatos van desde 1,1% a 71,7%. Se puede reconfirmar así, el excelente control que, en estos sistema, hacen los cromatos sobre la velocidad de corrosión uniforme de los aceros.

De acuerdo con los resultados descritos en las Tablas 1 y 2, las velocidades de corrosión medidas, cuando se usan silicatos, van desde 1 hasta 5,6 m.p.y. y cuando se usan cromatos, de 0 a 0,42 m.p.y.. Cuando no hay inhibidor se

pueden dar velocidades de corrosión tan altas como 8. m.p.y..

Según las velocidades de corrosión observadas, el ambiente corrosivo formado por cloruro de sodio y dióxido de carbono disueltos en agua es el más agresivo y el formado por agua de pozos es el más suave.

En el caso de los ensayos de polarización, los siguientes aspectos indican la intensidad del ataque corrosivo: el desprendimiento de burbujas, ya sea en el electrodo de trabajo o en el electrodo auxiliar y la velocidad con que se responde a los requerimientos de corriente por parte del operador o del ordenador. Se observó que en los ensayos para obtener curvas de polarización catódica la velocidad de respuesta a los cambios de corriente es más lenta que en los ensayos anódicos.

En algunos ensayos con cromatos la corriente es tan pequeña que supera las posibilidades de medición con los instrumentos de potenciostato. Cuando la velocidad de corrosión es muy alta, rápidamente se presenta una capa de óxido sobre la superficie del electrodo de trabajo, la cual se desprende y se disuelve o, en ocasiones, queda adherida a la superficie; en este último caso después del proceso de limpieza del electrodo se aprecian sobre la superficie metálica pequeñas perforaciones o desgastes apreciables.

CONCLUSIONES

- Las aguas saladas son ambientes altamente corrosivos para el acero 0,1% C; Entre los elementos que lo constituyen el ión cloro parece ser el más nocivo.
- La velocidad de corrosión para los sistemas sin inhibidor oscila entre 1,97 y 9,33 m.p.y.; la capa de óxido formada sobre la superficie es altamente soluble, de baja adherencia y de tamaño de grano fino.
- El cromato de sodio resultó ser un inhibidor muy eficiente de la velocidad de corrosión uniforme en los ambientes corrosivos contemplados en este estudio; su eficiencia va de 76 a 100% y la velocidad de corrosión de 0 a 0,84 m.p.y..
- Los silicatos presentaron menor eficiencia que los cromatos en el control de la corrosión del acero 0,1% C en aguas saladas. La eficiencia estuvo comprendida entre

1,1% y 88% y la velocidad de corrosión entre 0,48 y 7,44 m.p.y..

- Los silicatos promueven la formación de una capa de óxido de tamaño de grano que varía directamente con la concentración de silicatos en la solución, de color marrón con manchas blancas, que en parte se adhiere a la superficie; parte se deposita en el fondo de la celda y el resto se disuelve.
- La influencia del dióxido de carbono en el aumento de la velocidad de corrosión es apreciable tanto para las soluciones tratadas con cromatos o silicatos como para aquellas sin aplicación de inhibidor.
- Las probetas cuya corrosión fue controlada con cromatos presenta mayor resistencia a la tracción que las tratadas con silicatos o que aquellas sin aplicación de inhibidor.
- A la concentración de 2% de sal con dióxido de carbono parece existir una zona de comportamiento especial, pues tanto en el método gravimétrico como en el de curvas de polarización, las correlaciones encontradas entre las variables indican un aumento de la velocidad de corrosión con respecto a la solución 1% de sal con dióxido, Cuando en realidad los resultados persistentemente señalan una disminución.
- A pesar de sus buenas propiedades, los cromatos tienen un uso cada vez más limitado por su alta toxicidad. En lugar de esto se acude cada vez más a las mezclas sinérgicas, por ejemplo combinaciones polifosfato-Zinc. Se considera urgente en el país determinar qué combinaciones son más recomendables y difundir la idea de que los cromatos no se deben usar, bajo ninguna circunstancia, En sistemas de aguas industriales que descargan a sistemas de aguas naturales. En sistemas cerrados se recomienda restringir su uso a formulaciones tipo minicromatos. Es necesario desarrollar las formulaciones más apropiadas para el país tarea a la cual se dedica el Centro de Investigaciones en Corrosión de la U.I.S..

BIBLIOGRAFIA

1. LEIDHESISER H., JR. Corrosión science and tecnology, C.S.C.R., Lehigh University, 1980.

2. SCULLY, J. C., Fundamentos de la corrosión, Ed. Alhambra, 1987.
3. Memorias, II congreso Iberoamericano de corrosión, Caracas, Venezuela, 1987.
4. CARNAHAN, B. LUTHER H. A. and WILKES J. O., Applied numerical methods, J. Wiley, 1969.
5. UHLIG, H. H. Corrosión and corrosión control, an introduction to corrosión science and engineering, J. Wiley, 1964.
6. FONTANA, M. and GREENE N. Corrosión engeneering, Mc Graw Hill, 1974.
7. PATTON, CH. Oilfield water system, campbell petroleum series, 1981.
8. GOLDEN, J. and MAINE, J. Inhibition of the corrosión of mild steel by sinc potassium chromate, Br. corrosión J., 13,1,1978.
9. WEST, J.M., Corrosión y oxidation. Fundamentos. Ed Limusa, 1986.
10. DREW. CHEM. CORP., Principles of industrial water treatment, 1979.
11. BETZ, Handbook of industrial water conditioneng, 1976.
12. SHEIR L.L., Corrosión, Newners-Butterworths, 2,1979.
13. BERNAL P.R. y DUARTE H.S. Eficiencia de cromatos y Silicatos en el control de la corrosión del hierro en aguas saladas. Proyecto de Grado UIS. 1989.

ABSTRACT

The actions of cromates and silicates over the inhibition of steel (0,1% C) brine corrosión are revised experimentally in this work.