Las Sales Solubles y su Impacto en el Control de la Corrosión

M. N. Rogan Target Products Ltd. 9503 - 87 Ave. Morinville, Alta., Canada T8R 1K6

J. R. Johnson CHLOR*RID International, Inc. P.O. Box 908 Chandler, AZ. U.S.A. 85244

ABSTRACTO

En los últimos años, la industria de los recubrimientos se ha vuelto más consciente del porcentaje de fallas prematuras de los recubrimientos causados por las sales solubles que son dejadas sobre la superficie antes de la aplicación del recubrimiento. Las sales solubles que contaminan la superficie por lo general son invisibles al ojo humano, por lo tanto algún tipo de análisis deberá llevarse a cabo para poder determinar si realmente esta contaminación esta presente. Si los contaminantes no son removidos, llevara a la perdida de adherencia, ampollamiento y corrosión progresiva debajo del recubrimiento. Este documento pretende explicar de qué manera esto ha hecho impacto en la industria generando en si cambios en las especificaciones y en los requerimientos. También se explicara que son las sales solubles, de donde provienen, porque son perjudiciales como realizar pruebas para detectar su presencia sobre el sustrato.

INTRODUCCION:

La corrosión es un problema costoso para muchos individuos y organizaciones de manera continua y diaria. Las investigaciones que se han llevado a acabo en la ultima década así lo demuestra, y corrobora el hecho de que la presencia de sales solubles contaminantes sobre la superficie causa corrosión de manera acelerada y reduce el periodo o tiempo de vida útil estimado de un recubrimiento protector. Ya que los recubrimientos protectores son la barrera de protección primaria contra la corrosión, es imperativo que se les permita desempeñarse de la manera para la que fueron diseñados si vamos a poder obtener la protección anticorrosiva por la cual estamos pagando. Con demasiada frecuencia se asume el costo de proteger una superficie por 10 años, solo para ver como el recubrimiento falla a los 5 años o en menos. No solo ha aumentado dramáticamente el costo anual de la protección además, en muchos casos la degradación del sustrato se ha producido, precisamente lo que estábamos intentando que no ocurriera. Muchas, si no la mayoría de estas fallas prematuras han sido atribuidas a las sales solubles que se han dejado sobre la superficie antes de la aplicación del recubrimiento.

El desarrollo industrial ha traído consigo mas contaminación por sales en Estados Unidos debido a los procesos de deshielo con la utilización de sal, contaminación química y lluvia acida, haciendo que el control de los lones que estimulan o promueven la corrosión sea una tarea esencial. La industria esta en un periodo de transición. Muchos fabricantes de recubrimientos están solicitando ahora que se realicen análisis para detectar sales solubles e indican los límites a un nivel determinado. Muchos de los fabricantes que aun no lo han hecho requerirán de estas pruebas en uno o dos años también ya que muchas fallas prematuras que se han presentado previamente se ha comprobado que ha sido a consecuencia de las sales.

PREPARACION DE SUPERFICIE

Las especificaciones de preparación de superficie han cambiado poco y típicamente se conformaban de la siguiente manera:

- Revisar los puntos de soldadura y preparar la superficie de acuerdo a NACE RPO 178 para detectar fallas, hoyos, cantos agudos o remanentes de salpicaduras de soldadura

- Grado de limpieza: eliminación de contaminantes tales como hidrocarburos, sales y otros químicos antes y después del proceso de perfilado y limpieza con abrasivo final. Las soldaduras en particular son puntos inequívocos para la formación de corrosión prematura, debido también a la presencia de fibras de madera en la soldadura como fundente (figura 1). La fibra de madera generalmente es tratada con cloro (hecho de sales- cloruro de sodio) durante su proceso de fabricación.
- Estándares de perfilado a chorro abrasivo a presión: especificaciones de NACE y SSPC para la remoción de mill scale, oxido, pintura, entizamiento y otros contaminantes.
- Perfil de la superficie: recubrimientos distintos se desempeñan mejor con perfiles determinados
- Suministro de Aire: presión, volumen y limpieza del aire trampas de aire y de agua en su lugar, filtros de línea y una prueba de bloteo realizada en la punta del pico de arenado
- Temperatura: Humedad / punto de rocío (dew point)
- Cubierta protectora: cubiertas para aislar el trabajo a realizar en áreas específicas y evitar el sobre rociado o sobre impacto del sistema de chorro a presión utilizado así como daños a la propiedad adyacente

El nuevo criterio que se maneja en la actualidad en las especificaciones incluye la inclusión de las pruebas de detección y eliminación de sales solubles o la limitación de las mismas

QUE SON SALES SOLUBLES?

Son sales, particularmente cloruros y sulfatos de calcio, magnesio y sodio que no son visibles al ojo humano y requieren de análisis para ser detectados. Aunque se les denomina " solubles" en realidad no son muy solubles. Si lo fuesen una simple lavada los removería. Las reglas acerca de la solubilidad en la industria se guía por el criterio siguiente:

- Todos los nitratos son solubles
- Todos los cloruros son solubles, menos el cloruro de plata, el de mercurio y el de plomo que son difíciles de (solubilizar) convertir en solubles
- La mayoría de los sulfatos son solubles excepto el estonio, bario y los sulfatos del plomo que son difíciles de solubilizar.
- Todos los carbonatos, hidróxidos y sulfuros son insolubles con algunas excepciones

De mayor preocupación son las sales solubles en agua como son los cloruros, sulfatos y nitratos que se depositan sobre la superficie del acero por la lluvia acida, rocío marino, procesos químicos, derrames, salpicaduras e inmersión. Todos son un ester o una sal derivada de un acido y se diferencia según su origen. Los cloruros tienen su origen en el acido hidroclórico, los sulfato tienen su origen en el acido sulfúrico y los nitratos del acido nítrico.

Las sales solubles causan una acción osmótica que atrae el agua a través del recubrimiento. Los pigmento de plomo que se habían incorporado en los primers o promotores de adherencia han mitigado la corrosión insolubilizando los sulfatos y los cloruros, que son los iones predominantes, reduciendo así las fuerzas osmóticas y limitando de alguna manera la actividad corrosiva dañina de estos aniones. La solubilidad de los cloruros de plomo y los sulfatos de plomo son mucho menores que las de las sales ferrosas o ferricas de los cloruros y los sulfatos.

Hablando en términos del proceso de Osmosis, un lon de cloruro ferroso atraerá 200 veces la cantidad de agua a través de un recubrimiento que el que atraería un lon de cloruro de plomo, un sulfato ferrico atraerá 150,000 veces la cantidad de agua a través de un recubrimiento que atraería un lon de sulfato de plomo. Sin embargo el lon de sulfato de plomo por lo general no produciría ampollamiento por osmosis del recubrimiento. Sin embargo, los compuestos de plomo que fuesen usados ampliamente hasta que sus riesgos para la salud fueron reconocidos

y determinados de manera contundente, están severamente restringidos. Al no incorporar plomo en los pigmentos de los primers o promotores de adherencia, se debe minimizar los cloruros y sulfatos por otros medios tales como agentes neutralizantes o removedores de sales solubles

QUE HACEN LAS SALES?

Ha sido bien documentado que las sales solubles particularmente los sulfatos y los cloruros inicial y aceleran la corrosión del acero y se anclan profundamente dentro de la corrosión o la zona oxidada. Son capaces de causar el deterioro del sistema de recubrimiento mediante el mecanismo de ampollamiento osmótico y desprendimiento si están depositadas entre las capas del mismo. Las sales estimulan la corrosión a través de la acción osmótica atrayendo la humedad a través del recubrimiento. Ellos siguen atrayendo la humedad de manera continua, formando ampollas que a la postre aumenta la presión interna debajo del recubrimiento (entre el sustrato y la capa protectora o entre las capas de recubrimiento). Además esta el hecho de que la humedad cuando se combina con los cloruros generalmente forman un acido hidroclórico suave. Esto causa corrosión, rompimiento del recubrimiento y finalmente la falla del mismo. Con frecuencia una capa de cloruros dejada sobre la superficie ha sido la causa de un desprendimiento mayor de pintura o recubrimiento. También generan una célula osmótica potencial y reducen el pH. La acción mas dañina es la disminución del pH que resulta en la en un ciclo regenerativo que consume oxigeno y la absorción de agua por osmosis o por reducción de la presión del vapor de agua.

El efecto dañino de las sales ha sido estudiado y analizado por Johnson. El afirma que las sales depositadas sobre el acero producen las siguientes consecuencias:

- Absorben humedad y la mantienen alejada del aire
- Las sales absorben humedad a través del revestimiento mediante el proceso de osmosis
- Reducen la resistencia de la célula a la corrosión (Ej. Aumentan la conductividad del electrolito en la célula corrosiva)
- Establecen potenciales en las células de corrosión. La diferencia entre la concentración de sales que se produce entre dos áreas, una altamente contaminada y una adyacentes con menor grado de contaminación, esta ultima crea un voltaje que hace que la corriente de corrosión fluya.
- Las sales reducen el pH al introducir oxigeno a través de la capa de pintura, las sales ferricas pueden oxidarse soltando en el proceso acido hidroclórico con un pH tan bajo como 1.5 que ataca el acero.

El indica que cualquiera de los puntos arriba mencionados solos o en conjunto es dañino a la protección proveída por los recubrimientos. Por lo tanto estas acciones corrosivas se convierten en fuerzas destructivas debajo de la capa de recubrimiento

La National Association of Corrosion Engineers Int., Inc. (NACE, por sus siglas en Ingles) y el Society for Protective Coatings (SSPC) han reconocido este hecho y están adoptando medidas para enfrentar el problema. Por muchos años la industria reconoció que las sales solubles eran dañinas pero solo es en los años recientes que se han dado cuenta de la verdadera dimensión de los daños que estas causan. Este reconocimiento ha generado la creación de nuevos comités formados para ordenar las pautas de la industria para los usuarios y normar asimismo las pautas referentes a la medición de sales solubles

OXIDO

El oxido esta definido como "un producto de la corrosión que consiste en óxidos de hierro hidratados. Es un oxido rojizo-marrón poroso producido por la acción del oxigeno, humedad y

la electrolisis del metal". El flash rust o los destellos de corrosión es la presentación rápida de esta condición y si la lluvia moja la superficie u ocurre la condensación o el rocío se deposita sobre la misma esta ocurrirá irreversiblemente si hay sales presentes sobre la superficie. Es la manifestación de una condición que puede conllevar a la corrosión acelerada y deterioro del recubrimiento. El oxido es considerado como un contaminante de la superficie del acero y debe ser reconocida como tal. Las áreas del acero que se hayan oxidado previamente, debidamente arenadas (limpiadas por medio de chorro abrasivo a presión) tienden a oxidarse nuevamente en los mismo puntos o áreas donde se oxido por primera vez. Esto sugiere que una reacción corrosiva ocurre con otros contaminantes superficiales. Un acero realmente limpio no se oxidara durante un periodo de cientos de horas expuesto a condiciones atmosféricas normales

En un kit típico para la medición de sales, encontraremos las siguientes piezas: regla, marcador o cinta, cilindro calibrado (con graduaciones tipo pipeta), envase de vidrio o de plástico para la prueba, cintas de pH, cintas para pruebas químicas o tubos Kitagawa, guantes de látex o de goma, hisopos de algodón, pinzas (pinzas de cejas o similares), agua demonizada, instrucciones y un maletín.

Hay varios métodos para la medición y análisis de los niveles de sales y se describen en el apéndice A: Guía hacia el análisis de sales solubles en Campo. Todas estas pruebas están basadas en la acción de solubilizar las sales y transferirlas desde el sustrato hasta la solución de prueba o la solución de análisis. Ninguno trabaja bien. Las medidas se toman en la solución mediante un titulador, o tiras Quantab o mediante químicos reactivos. La SSPC ha hecho pruebas para catalogar el grado o rango de desempeño relativo de varios procedimientos. El parche Bresle parecía dar las mejores lecturas, y aun en si es muy limitante.

NIVELES CORROSIVOS DE SALES

El nivel de contaminación por cloruros o sulfatos sobre la superficie del acero que tienen alguna influencia en el desempeño del recubrimiento ha sido estudiado por diversas fuentes, por distintas personas y resumido por Trimber. Paneles perfilados por chorro abrasivo a presión fueron contaminadas con cantidades controladas de sales, se les aplico capas simples de epoxico y de vinílico y fueron expuestos en un gabinete de condensación de humedad por un periodo de 4 semanas. Los resultados obtenidos indicaron que 10 microgramos/cm² de cloruros o 20 microgramos/ cm² de sulfatos eran suficientes para causar ampollamiento mientras que 05 microgramos/ cm² de cloruros y 10 microgramos/ cm² de sulfatos no lo eran. Otros estudios realizados en Europa indicaron que para sistemas de pintado de película delgada (<10 mils), 07 microgramos/ cm² de cloruros y 16 microgramos / cm² de sulfatos causaron la formación de ampollas. Para recubrimientos con espesores superiores a los 10 mils, no se observaron ampollamientos en ambos casos en niveles de hasta 50 microgramos/ cm².

Los resultados de las pruebas sugieren que niveles que van desde 2-10 microgramos/ cm² de cloruros o mayores pueden afectar el desempeño del recubrimiento, con recubrimientos mas tolerantes a la contaminación superficial por sulfatos con niveles de 10-20 microgramos / cm² o mas se requieren para afectarlas de manera adversa o negativa.

Las directrices adoptadas de manera individual a discreción de cada fabricante de recubrimientos para los trabajos en campo, recomiendan niveles de 5-10 ppm de cloruros como nivel máximo para servicio de aplicación interno o de inmersión (parte interna de cisternas o tanques) y de 10-20 ppm de cloruros como máximo para aplicaciones de uso externo o de exposición atmosférica (tuberías externas, exterior de tanques)

Los resultados han demostrado que el sistema de limpieza por chorros abrasivos, aun a metal blanco, no necesariamente removerá todos estos contaminantes de la superficie. 1 Aun paneles aparentemente limpios pueden tener contaminación " encerrada". Estos paneles, limpiados por chorro abrasivos a metal blanco según el Standard visual muestran poca o ninguna contaminación. .los mismos paneles 24 horas después muestran un leve grado de corrosión espontánea o destellos de corrosión (flash rusting). Si observamos la sección aumentada del perfilado o perfil de anclaje podrá notarse los bordes redondeados de los picos del perfil (fig 2). .las sales se quedan encerradas debajo de la rebaba de los picos y son

extremadamente difíciles, si no casi imposibles de remover. Este es un ejemplo del porque con frecuencia no es posible una situación de cero destellos de corrosión.

La Marina de Guerra de los Estados Unidos ha adoptado como aceptable un nivel de <3 microgramos/ cm² para cascos de barcos en el nivel debajo del agua (obra viva) y muchos fabricantes de recubrimientos están reescribiendo sus especificaciones de preparación de superficies que requieran del análisis de sales solubles para que estas puedan ser analizadas y limitadas a ciertos niveles.

LIMPIANDO CON UN REMOVEDOR DE SALES SOLUBLES

Cuando nos encontramos con superficies que tienen contaminantes no visibles, los removedores de sales solubles son uno de los medios más fáciles, menos costosos y rápidos de remoción disponibles en el mercado. Generalmente son líquidos orgánicos, no -peligrosos y bio degradables y están diseñados para solubilizar tanto cloruros como sulfatos. Estos productos son extremadamente concentrados y generalmente se usan diluidos en proporción 1:100 usando agua potable común. El agua se utiliza como un vehiculo de transmisión del producto para que pueda ser utilizado con cualquier medio o sistema de preparación de superficie que se incluya aqua o dende se utilice aqua. El removedor de sales soluble debe entrar en contacto con los lones de sal para que las puedan solubilizar, por lo tanto, cualquier barrera tales como pintura ampollada y productos resultantes de la corrosión como el mil scale, escamas de corrosión o delaminaciones, deberán ser removidas. Los materiales nombrados que forman barreras deberán ser removidos como parte del proceso de descontaminación o removidos antes del proceso de descontaminación. La aplicación del producto es extremadamente fácil y sencilla. Simplemente aplíquese con una hidrolavadora, equipo de waterjetting o equipo similar. El lavado manual puede ser utilizado pero es indicado para áreas pequeñas no porosas. Otros métodos de aplicación están siendo evaluadas

CONCLUSIONES

La contaminación Industrial y Atmosférica son las mayores Fuentes de Sales Solubles. Todas las sales solubles en agua no son removidas del acero durante el proceso de preparación de la misma y pueden provocar ampollamiento osmótico del recubrimiento.

Los Cloruros y Sulfatos reaccionan químicamente con el acero y forma células de corrosión que pueden causar la degradación acelerada del acero. Niveles muy bajos de cloruros y sulfatos son suficientes para inducir al deterioro de los recubrimientos. Las técnicas convencionales de limpieza, incluyendo el chorro abrasivo a presión no remueve todos los contaminantes que estén imbuidos en las superficie. Hay varias técnicas adecuadas para la detección de niveles de las sales contaminantes superficiales no visibles más importantes. El lavado con un removedor de sales solubles contaminantes como un procedimiento de mantenimiento normal es efectivo en la eliminación de cloruros de la superficie

REFERENCIAS

- 1. American Society for Testing Materials, "Standard Test Method for Indicating Oil or Water in Compressed Air", ASTM Designation D 4285-88.
- 2. Appleman, B.R., "Painting Over Soluble Salts: A Perpective" Journal of Protective Coatings & Linings, Oct, 1987, pp. 68-82.
- 3. Flores, S., Simancas, J., and Morcillo, M., "Methods for Sampling and Analyzing Soluble Salts on Steel Surfaces: A Comparative Study," Journal of Protective Coatings & Linings, March, 1994, pp. 76-83.
- 4. Johnson, W.C., "Detrimental Materials at the Steel/Paint Interface," New Concepts for Coating Protection of Steel Structures, ASTM STP 841, D.M. Berger and R.F. Wint, Eds., 1984, pp. 28-43, SSPC 83-01 (1983).

- 5. Johnson, W.C., "Corrosion Failure from Water-Soluble Contaminants on Abrasives," Journal of Protective Coatings & Linings, Sept. 1990, pp. 54-59.
- 6. Munger, C.G., "Corrosion Protection by Protective Coatings", Chapter 8, National Association of Corrosion Engineers, 1984.
- 7. National Association of Corrosion Engineers, "Standard Recommended Practice Fabrication Details, Surface Finish Requirements, and Proper Design Considerations for Tanks and Vessels to be Lined for Immersion Service", NACE Standard RPO 178-91.
- 8. Steel Structures Painting Council, "Coating and Lining Inspection Manual", SSPC Publication #91-12.
- 9. Trimber, K.A., "Detection and Removal of Chemical Contaminants in Pulp and Paper Mills," Journal of Protective Coatings & Linings, Nov. 1988, pp. 30-37.

Traduccion / Adaptacion

Chlor*Rid International