

Evaluación de la corrosión del acero AISI SAE 1020 en salmueras aireadas bajo condiciones hidrodinámicas

Steel AISI SAE 1020 in Aired Brine under Hydrodynamic Conditions' Corrosion Evaluation

Helmuth Sarmiento-Klapper*,
Dionisio Laverde**, Custodio Vásquez***

Resumen

En el transporte de fluidos, las tuberías son afectadas considerablemente por la corrosión. Las condiciones de flujo que ocasionan la corrosión interna de las líneas que transportan un fluido son complejas y, por lo tanto, difíciles de simular en un laboratorio; por tal motivo se han desarrollado dispositivos como el Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE). En este caso la simulación en el RCE permitió, mediante técnicas electroquímicas de corriente directa y de corriente alterna, establecer y cuantificar el efecto directamente proporcional de la velocidad de flujo y de la temperatura sobre la cinética de corrosión del Acero AISI 1020 en una solución al 3% de NaCl saturada con aire. La investigación permitió también observar un cambio del mecanismo de corrosión del sistema: Acero AISI 1020 – oxígeno – agua y cloruro de sodio al aumentar la velocidad de agitación y la temperatura del sistema, lo que llevó a una baja sensibilidad de este ante la variación de dichas variables, situación

Abstract

In the liquids transportation, the pipes are considerable affected by corrosion. The flow conditions that cause the transportation lines' internal corrosion are complex and therefore, difficult to simulate in a laboratory, thereby there have been developed some mechanisms such as the Rotary Cylindrical Electrode (RCE). In this case the simulation with the RCE and by electrochemical techniques of direct and alter currents, allowed to establish and quantify the direct proportional effect of the flow's speed, and the temperature on the corrosion' kinetics on the Steel AISI 1020 in a 3% solution of NaCl air saturated. The experiment showed the changes in the system corrosion' mechanism, when the agitation speed and the system temperature were increased. That lowered the system' sensibility to the variables, which was attributed to the mixed control's presence in the corrosion reaction, related with the formation and stabilization of corrosion products' layers on the

* Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, Alemania. helmuth.sarmiento@mb.uni-magdeburg.de

** Escuela de Ingeniería Química, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. dlaverde@uis.edu.co.

*** Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. custodio@uis.edu.co

que fue aducida a la presencia de un control mixto sobre la reacción de corrosión, relacionado con la formación y estabilización de capas de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo. Además, a partir de los resultados obtenidos experimentalmente, se obtuvo una correlación para la transferencia de masa y se validaron algunas otras encontradas en la literatura para el RCE.

Palabras clave: Corrosión, Electrodo de Cilindro Rotatorio, Control Mixto.

electrode surface. Besides the experimental results, it was obtained a correlation to the mass transfer and were validated other items found in the RCE literature.

Key Words: Corrosion, Rotary Cylindrical Electrode, Mixed Control.

1. Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías demanda elevadas temperaturas, altas presiones y mayores velocidades de flujo en los procesos industriales, lo cual tiene importantes consecuencias en términos de la corrosión en los equipos e instalaciones involucradas en dichos procesos. Para lograr un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren bajo dichas condiciones, un desafío para los investigadores ha sido simular para su estudio el efecto de las variables presentes en los procesos industriales que afectan la velocidad de corrosión, tales como la velocidad de flujo y la temperatura.

Las condiciones de flujo que ocasionan la corrosión interna de las líneas que transportan un fluido son complejas y, por lo tanto, difíciles de simular en laboratorio. Diferentes dispositivos: electrodos rotatorios, sistemas de flujo en tubería (Flow Loop), la caja rotatoria (Rotated Cage) y la celda de impacto (Jet Impingement), han sido desarrollados para este fin y permiten simular tales condiciones reales de operación [1, 2]. Simular en un dispositivo de laboratorio el efecto de la velocidad del fluido sobre el proceso corrosivo presente en una línea de flujo en planta se basa en reproducir la sensibilidad de la velocidad de corrosión frente a la velocidad de flujo presente allí, a través de un sencillo dispositivo de laboratorio, obteniéndose el mismo mecanismo de corrosión y, por tanto, la misma sensibilidad a la velocidad del fluido. El Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE) permite precisamente este tipo de simulaciones, ofreciendo importantes ventajas: opera bajo una hidrodinámica controlada y generalmente a condiciones de flujo turbulento, lo cual permite simular el flujo frecuentemente observado en procesos industriales, incluso a bajas velocidades de rotación; brinda un transporte de masa uniforme sobre toda la longitud de su superficie; es de fácil manejo, comparado con otros dispositivos, y requiere pequeñas cantidades de fluido para la simulación. Además, ha sido ampliamente utilizado para el estudio del efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión en diversos sistemas, y, por tanto, existen en la literatura suficientes correlaciones para determinar parámetros relacionados con la transferencia de masa, como el

Número de Sherwood (Sh) o el coeficiente de transferencia de masa (k), así como parámetros relacionados con la hidrodinámica, como el esfuerzo de corte de pared (τ_w). Un completo resumen sobre su principio de operación, ventajas, limitaciones y aplicaciones ha sido recientemente publicado por Silverman [3].

El acero AISI SAE 1020, por sus apropiadas propiedades mecánicas, buena soldabilidad y bajo coste, podría ser empleado para la construcción de líneas de flujo en plantas industriales. Por otra parte, las salmueras están presentes comúnmente en procesos de extracción de hidrocarburos y refinación de productos petroquímicos, así como en otros importantes procesos industriales. Dichas soluciones de pH neutro suelen estar normalmente aireadas, siendo el oxígeno el principal agente oxidante del sistema. Sin ningún tipo de estudio previo, empleando este sistema, la posibilidad de considerar la velocidad de flujo y la temperatura como importantes factores promotores de la velocidad de corrosión planteó la necesidad de su simulación en el RCE, de manera tal que se obtuviera, a través de la validación de correlaciones existentes para esta geometría y la obtención de nuevas relaciones entre las variables estudiadas y la cinética de corrosión del sistema, un mejor entendimiento de su mecanismo de corrosión bajo condiciones hidrodinámicas.

2. Experimental

La simulación hidrodinámica se realizó en un Electrodo de Cilindro Rotatorio *EG & G PARC Model 636*. Las medidas electroquímicas fueron hechas empleando un arreglo clásico de tres electrodos. El electrodo de trabajo, construido de acero AISI SAE 1020 (UNS G10200) y cuya composición química típica es: 0,17–0,24% C, 0,3–0,6% Mn, 0,15–0,30% Si, max. 0,04% P, y max. 0,05% S, presentó una superficie de exposición de 3 cm² (0,8 cm de longitud y 1,2 cm de diámetro). En dicho arreglo también se utilizaron un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y contraelectrodos de grafito. Soluciones frescas al 3% de NaCl (pH = 6,4–6,6) fueron preparadas para cada prueba con reactivo grado analítico y agua destilada.

La cinética de corrosión del sistema fue evaluada a diferentes temperaturas: 25 °C, 35 °C y 45 °C, y velocidades de rotación: 500 rpm, 1250 rpm y 2000 rpm. Los rangos anteriores fueron seleccionados con base en las condiciones comúnmente observadas en corrientes industriales, así como en los valores de los números de Reynolds (Re) que permitieran la validación de las correlaciones existentes para la geometría del RCE. La temperatura fue mantenida constante durante cada prueba por medio de un dispositivo de calentamiento, así como registrada y controlada continuamente empleando un termómetro acoplado a la celda electroquímica por un orificio lateral. Así mismo, la concentración de oxígeno disuelto se mantuvo constante durante las pruebas electroquímicas, saturando el electrolito con aire y manteniendo el burbujeo durante ellas. La saturación con aire del electrolito fue realizada a través de un compresor de diafragma de 1,5 Psi. El burbujeo con aire fue comenzado, para todas las pruebas, una hora antes del inicio de las medidas electroquímicas. La concentración de oxígeno disuelto fue monitoreada antes y durante las pruebas para garantizar su estabilidad. La cantidad de oxígeno disuelto en el electrolito alcanzado a través de la saturación con aire fue definida por la temperatura del sistema; pruebas preliminares permitieron establecer dichas concentraciones: 5,8 mg/L a 25 °C, 4,9 mg/L a 35 °C y 4,1 mg/L a 45 °C.

El electrodo de trabajo fue preparado antes de iniciar cada prueba con papel abrasivo de carburo de silicio (grit 240, 320, 400 y 600), posteriormente desengrasado con etanol y acetona, enjuagado con agua destilada y secado a través de una corriente de aire seco. El setup final empleado para todas las simulaciones en el RCE se muestra en la figura 1.

La evaluación de la cinética de corrosión del sistema se realizó empleando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (LPR), polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Previo al inicio de dichas medidas electroquímicas se realizó un monitoreo del potencial electroquímico del sistema en el tiempo, con el fin de garantizar un mínimo nivel de estabilidad en las medidas.



Figura 1. Montaje empleado para pruebas electroquímicas en el RCE.

3. Resultados

Efecto de la temperatura

La dependencia de la temperatura esperada para la cinética de corrosión del sistema pudo ser confirmada en las simulaciones realizadas en el RCE. La figura 2 muestra las curvas obtenidas para las pruebas de polarización potenciodinámica a diferentes temperaturas y a una velocidad de rotación de 1250 rpm, y de las cuales se observa claramente un aumento de densidad de corriente límite al incrementar la temperatura del sistema. Resultados similares fueron obtenidos a 500 rpm y 2000 rpm. Este comportamiento puede ser atribuido al aumento de la difusividad del oxígeno, principal agente oxidante del sistema, lo cual beneficia la transferencia de masa aun cuando la cantidad de oxígeno disuelto en la solución disminuya con el aumento de la temperatura.

De las curvas de polarización obtenidas también se pudo establecer que el aumento de la densidad de corriente límite frente al incremento de la temperatura no fue constante en todo el intervalo de temperatura evaluado. En la figura 2 se observa que el sistema presenta una considerable diferencia entre las densidad de corriente límite obtenidas a 25 °C y 45 °C, mientras que entre las condiciones a 35 °C y 45 °C dicha diferencia se reduce de forma considerable.

Un comportamiento similar fue observado en las curvas de polarización obtenidas a 500 y 2000 rpm, así como en los diagramas de Nyquist. La reducción del efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente fue mucho más evidente a 500 rpm, su origen podría deberse a un cambio en el mecanismo de corrosión del sistema, relacionado con la formación y estabilización de capas de productos de corrosión

sobre la superficie del electrodo.

La disminución de los valores de la resistencia a la polarización, obtenidos a partir de la técnica LPR, frente a un incremento de la temperatura, confirmó la directa influencia de esta variable sobre la cinética de corrosión del sistema para cada una de las velocidades de rotación evaluadas.

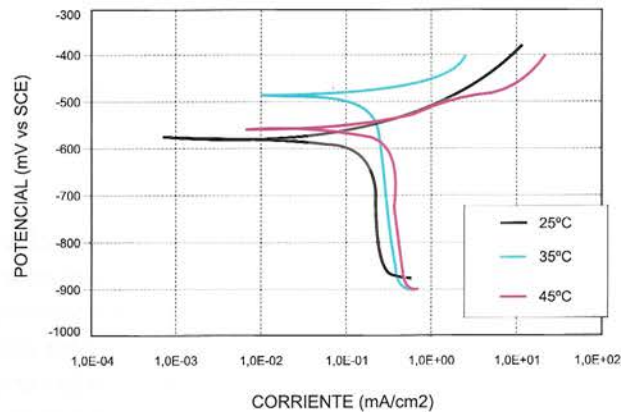


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica del sistema a 1250 rpm y diferentes temperaturas.

La figura 3 presenta los diagramas de Nyquist del sistema, obtenidos a 2000 rpm bajo diferentes condiciones de temperatura. La formación de un semicírculo simple, la ausencia de la componente asociada a la impedancia de Warburg, así como la presencia de un loop en la zona de bajas frecuencias, caracterizó la mayoría de estos diagramas. La presencia de dicho loop distorsivo ha sido atribuida por algunos autores [4] a cambios en la cinética de corrosión del sistema durante la realización de la medida de impedancia, lo cual no es descartable en el presente sistema, debido al constante efecto de los esfuerzos de corte sobre la superficie del electrodo, parcialmente recubierta por los productos de corrosión. Adicionalmente, una clara reducción de la resistencia a la polarización del sistema frente al

aumento de la temperatura es observada en la figura 3. A 500 rpm y 1250 rpm fue obtenida una idéntica relación entre la temperatura del sistema y la resistencia a la polarización extraída de los diagramas de Nyquist.

Los anteriores resultados permiten concluir, de forma general, que un incremento en la temperatura del sistema llevará a una disminución de la resistencia a la polarización del sistema y a un aumento de la densidad de corriente límite del sistema; este último debido principalmente a un aumento en la transferencia de masa relacionado con el incremento de la difusividad del oxígeno. Por tanto, como efecto global se esperará, ante un aumento en la temperatura, un incremento en la cinética de corrosión del sistema.

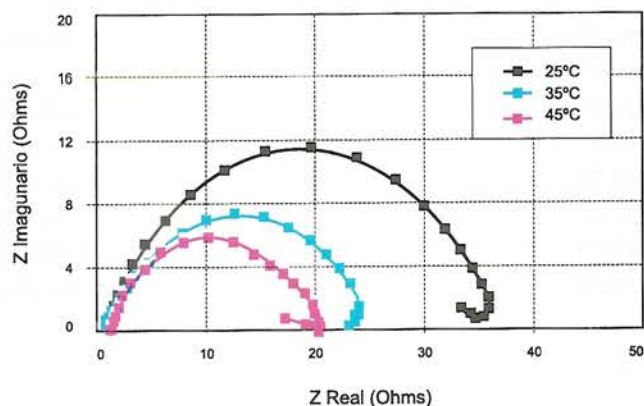


Figura 3. Diagramas de Nyquist del sistema a 2000 rpm y diferentes temperaturas.

Efecto de la velocidad de rotación

De forma similar al comportamiento del sistema frente a variaciones en la temperatura, las densidades de corriente límite del sistema obtenidas a partir de las curvas de polarización aumentaron frente a incrementos en la velocidad de rotación. Dicho aumento tampoco fue constante para todo el intervalo de velocidades estudiado. La mayor diferencia fue observada entre 500 rpm y 1250 rpm, mientras que una considerable reducción en la diferencia se presentó entre 1250 rpm y 2000 rpm, lo cual apoya la suposición ya contemplada de un cambio en el mecanismo de corrosión del sistema, el cual se vería favorecido con el aumento de la velocidad de rotación y que, como se

mencionó, estaría relacionado con la formación, estabilización y desgaste mecánico de las capas de productos de corrosión sobre la superficie metálica. La figura 4 muestra claramente el aumento de la corriente límite en las curvas de polarización obtenidas al aumentar la velocidad de rotación a 45 °C; resultados similares fueron obtenidos a 25 °C y 35 °C. Los valores de la resistencia a la polarización, obtenidos de las técnicas LPR y ESI, confirmaron este comportamiento.

Al igual como se muestra en la figura 5, a 25°C, los gráficos de Nyquist obtenidos a 35 °C y 45 °C permitieron identificar la disminución en la resistencia a la polarización del sistema debido al aumento de la velocidad de rotación.

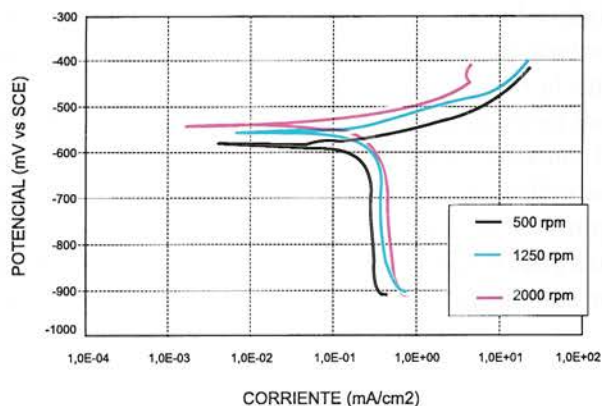


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica del sistema a 45 °C y diferentes velocidades de rotación.

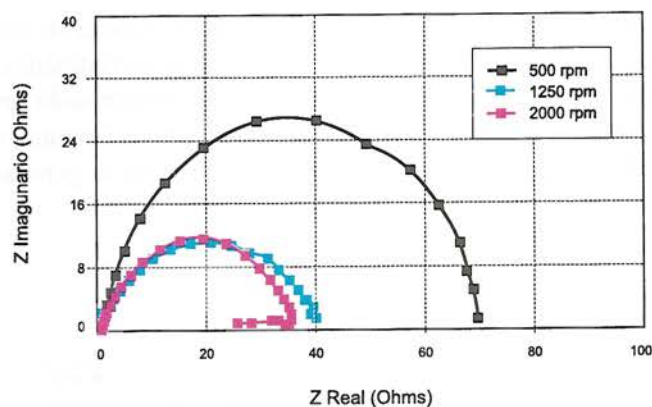


Figura 5. Diagramas de Nyquist del sistema a 25 °C y diferentes velocidades de rotación.

En relación con estos resultados experimentales, se puede concluir que un aumento de las variables temperatura y velocidad de rotación del sistema llevará a un aumento en la densidad de corriente límite, a una disminución en la resistencia a la polarización y, por tanto, a un incremento en la cinética de corrosión del sistema, caracterizada por un cambio en el mecanismo de corrosión a condiciones intermedias de temperatura y de velocidad de rotación.

4. Discusión

Control de la reacción

La clara presencia de una densidad de corriente límite (i_L) en la parte catódica de las curvas de polarización del sistema podría hacer pensar que la cinética de corrosión de este presenta un control difusional, en este caso limitado por el transporte de oxígeno desde el seno de la solución hasta la capa límite. La determinación del valor de la densidad de corriente límite para cada una de las condiciones evaluadas se realizó mediante el criterio de aproximación gráfica. Los valores obtenidos para i_L se presentan en la tabla 1. Sin embargo, la ausencia de una componente inductiva del tipo Warburg en los diagramas de Nyquist, obtenidos para todas las condiciones de temperatura y velocidad de rotación evaluadas, la cual es característica en procesos controlados por difusión, hacen dudar de un control total por difusión sobre la cinética de corrosión del sistema en consideración.

La presencia de un control puramente difusional para los procesos corrosivos en los cuales la reducción del oxígeno es el proceso catódico ha sido discutida [5-14], y se ha podido concluir que tanto el mecanismo, como el control de la reacción de reducción del oxígeno, dependen, entre otros, también del potencial del sistema. En forma general, dos regiones de potencial han sido identificadas, a potenciales catódicos en relación a la zona de Tafel, la reducción del oxígeno estaría controlada por la difusión del oxígeno molecular a la superficie del electrodo, mientras que a potenciales cercanos a la zona de Tafel, es decir, en la región más próxima al potencial de corrosión, dicho proceso electroquímico presentará un control mixto: transferencia de carga-difusión. Por tanto, teniendo en mente lo anterior, sumado a las evidencias mostradas por los resultados experimentales, se podría plantear la presencia de un control mixto sobre la cinética de corrosión del sistema evaluado. Dicha suposición, no obstante, puede ser fácilmente confirmada a través de la relación entre la velocidad de rotación y la densidad de corriente límite medida en el RCE, en donde para un sistema controlado por la transferencia de masa, i_L , y la velocidad angular de rotación (ω) deberán estar relacionadas por un exponente de 0,7 [3].

La figura 6 muestra claramente para las tres temperaturas estudiadas que el control total de la cinética de corrosión del sistema por transferencia de masa puede ser descartado, y confirma la

presencia de un control mixto anódico-catódico, favorecido con el aumento de la temperatura. La presencia de un control mixto para la corrosión por oxígeno ha sido asumida también en otros trabajos de investigación [5-6,13-14]. Lotz y Heitz [6] han

afirmado al respecto de la corrosión por oxígeno bajo condiciones hidrodinámicas que el caso límite de la corrosión determinada únicamente por la difusión convectiva no es común, y en consecuencia la cinética de este proceso es generalmente mixta.

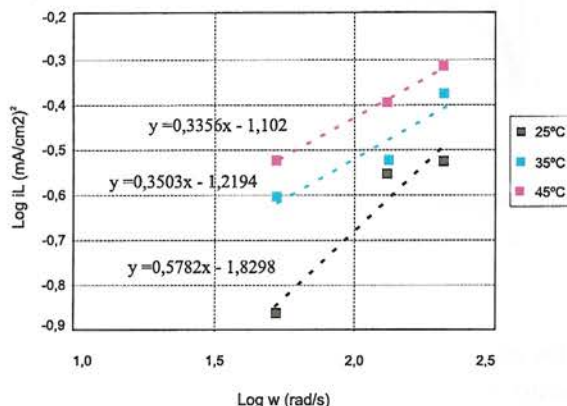


Figura 6. Relación entre la velocidad de rotación angular y la densidad de corriente límite del sistema a diferentes temperaturas.

La realización de pruebas bajo condiciones estáticas a cada una de las temperaturas estudiadas permitió confirmar el control mixto de la reacción de corrosión del sistema y, por otra parte, la importante influencia de la variable velocidad de flujo sobre su cinética de

corrosión. La figura 7 incluye el diagrama de Nyquist obtenido a 25 °C bajo condiciones estáticas, el cual permite identificar la gran diferencia con los diagramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas. Resultados similares fueron obtenidos a 35 °C y 45 °C.

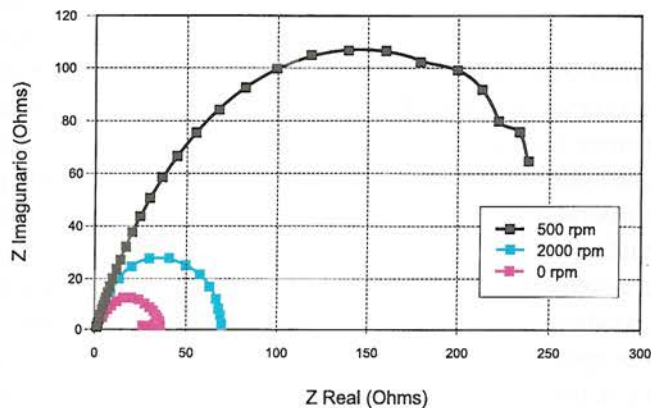


Figura 7. Diagrama de Nyquist del sistema a 25 °C y diferentes velocidades de rotación.

El control de la reacción de corrosión del sistema está directamente relacionado con la determinación de su velocidad de corrosión. En este caso, en ausencia de un control difusional, la densidad de corriente límite no puede ser asumida como la velocidad de corrosión del sistema. Por tanto, empleando las pendientes de Tafel obtenidas a partir de una aproximación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámicas, se determinó el coeficiente de Stern-Geary (B), que junto a los valores de la resistencia a la polarización (R_p), obtenidos a partir de la técnica LPR, permitieron calcular la velocidad de corrosión para cada una de las condiciones evaluadas en este estudio. Las pendientes

de Tafel catódicas calculadas se encontraron en un rango entre -98 mV/dec y -161 mV/dec , concordando con valores reportados por la literatura para la reducción de oxígeno [9-12].

La tabla 1 resume los parámetros electroquímicos extraídos de las pruebas realizadas en el RCE, dentro de los cuales se destaca la buena concordancia entre los valores para la resistencia a la polarización obtenidos a través de las técnicas LPR ($R_{p_{CD}}$) y EIS ($R_{p_{CA}}$). Allí también se incluyen los valores calculados para la cinética de corrosión del sistema a diferentes condiciones de temperatura y velocidad de rotación, expresada en milipulgadas por año (mpy).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos y velocidades de corrosión del sistema a diferentes condiciones de temperatura y velocidad de rotación.

T (°C)	ω (rpm)	U (cm/s)	$R_{p_{CD}}$ ($K\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{p_{CA}}$ ($K\Omega \text{ cm}^2$)	i_L (mA/cm ²)	mpy
25	0	0	0.9141	0.8123	0.03	5.28
	500	31.42	0.2127	0.2085	0.14	50.89
	1250	78.54	0.1241	0.1245	0.28	86.64
	2000	125.66	0.1179	0.1057	0.30	95.64
35	0	0	0.6502	0.6315	0.05	7.45
	500	31.42	0.1388	0.1326	0.25	68.13
	1250	78.54	0.0759	0.0759	0.30	139.45
	2000	125.66	0.0691	0.0706	0.42	168.54
45	0	0	0.6166	0.5921	0.05	7.80
	500	31.42	0.1143	0.1257	0.30	83.14
	1250	78.54	0.0712	0.0715	0.40	150.69
	2000	125.66	0.0618	0.0575	0.48	170.26

Efecto de la velocidad de flujo y de la temperatura

Como se observa en la tabla 1, la velocidad de corrosión del sistema fue claramente influenciada por las variables investigadas. Para el sistema estudiado, y de forma general, se puede decir que a temperatura constante, un incremento en la velocidad de flujo llevará a un mayor deterioro del material en términos de corrosión. Sin embargo, como se había mostrado para la densidad de corriente límite y la resistencia a la polarización del material, la dependencia de la cinética de corrosión de este sistema, en particular frente a la velocidad de flujo, no es constante para

todo el intervalo de velocidades estudiado. Entre 25 °C y 45 °C, en ausencia de agitación, la velocidad de corrosión es baja (5-8 mpy), ya a 31,4 cm/s se observa cómo la velocidad de corrosión aumenta considerablemente en un orden de magnitud (51-84 mpy); al aumentar la velocidad de flujo a 78,5 y 125,7 cm/s, el efecto global es el mismo, es decir, un incremento de la velocidad de corrosión, sin embargo, no fue observada una gran diferencia entre los valores de velocidad de corrosión a estas dos condiciones de velocidad de flujo, como la observada entre 31,42 cm/s y 78,54 cm/s. De los valores para la velocidad de corrosión de la tabla 1 se observa que a 78,5 cm/s la cinética de corrosión se incrementa en un 45%,

aproximadamente, con respecto a la medida a 31,42 cm/s; sin embargo, un posterior incremento equitativo de la velocidad de flujo a 125,7 cm/s lleva a un aumento de aproximadamente solo el 12%. Este comportamiento puede ser claramente observado en la figura 8, en donde pueden ser identificadas dos zonas diferentes para la dependencia de la cinética de corrosión del sistema frente a la velocidad de flujo,

en el rango de velocidades de rotación estudiado. A velocidades de flujo bajas e intermedias, el efecto de la velocidad del flujo sobre la velocidad de corrosión es máximo, mientras que a altas velocidades de flujo la dependencia decae. Esta variación en la dependencia de la velocidad de flujo es generalmente atribuida a un cambio en el mecanismo de corrosión [7].

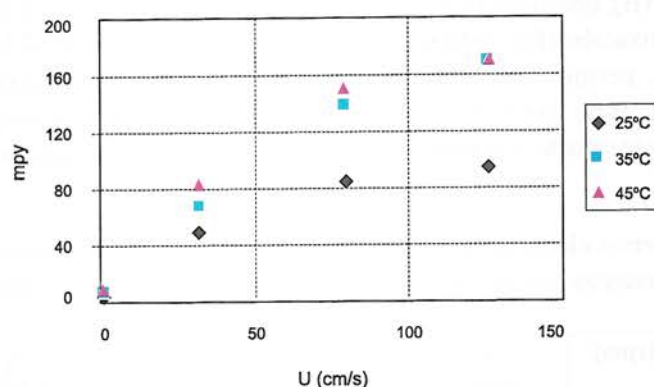


Figura 8. Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión a diferentes temperaturas.

Una situación que podría motivar a este cambio en el mecanismo de corrosión del sistema es la formación y estabilización de capas de productos de corrosión, las cuales actúan como una barrera frente a la difusión del oxígeno. Al respecto, *Lotz y Heitz* [6-7] han manifestado que si una caída en la velocidad de corrosión es encontrada a partir de una velocidad de flujo, se atribuye a la pasivación del material con el suministro de oxígeno; este efecto de pasivación es encontrado principalmente en agua pura neutra, con alto contenido de oxígeno. Además, según *Heitz* [8], la aparición de etapas adicionales químicas o electroquímicas dentro del mecanismo de corrosión influencia la cinética del sistema y lleva a la aparición de un control mixto. Dichas reacciones bajo un control mixto son menos sensibles al efecto de la velocidad de flujo.

De hecho, la presencia de capas de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo fue observada durante las simulaciones del sistema hechas en el RCE. Al concluir las medidas electroquímicas,

una rojiza, fina, discontinua y de poca adherencia capa de productos de corrosión fue encontrada sobre el electrodo cilíndrico. Sus características, junto a los valores de velocidad de corrosión medidos, y la presencia de un domo sencillo en los diagramas de Nyquist hacen dudar de sus propiedades protectoras; además las concentraciones de oxígeno empleadas en las simulaciones (0,1-0,15 atm) no permiten considerar la formación de capas pasivas [15]. No obstante, es bien sabido que dichas capas juegan dos importantes papeles, pero inversos sobre la reacción catódica de reducción del oxígeno: en primer lugar actúan como una barrera física frente a la difusión del oxígeno, y, por tanto, se espera que su rápida formación con el aumento de la velocidad de rotación, así como su posterior estabilización con el aumento de la temperatura, inhiban el proceso catódico y por tanto reduzcan la velocidad de corrosión. En segundo lugar, dichas capas suelen actuar como superficies ideales para la reducción del oxígeno debido a la presencia de iones Fe(II), que actúan como centros activos para dicho proceso catódico [16].

Así pues, el efecto de la velocidad de flujo sobre la cinética de corrosión del sistema en cuestión puede ser explicado en términos de la presencia y compleja interrelación de varios fenómenos dentro del mecanismo de corrosión, los cuales están directamente ligados a la formación de capas de productos de corrosión. El aumento de la difusividad del oxígeno presente en la solución con el aumento de la velocidad, así como la formación, estabilización y desgaste mecánico (reducción del espesor debido a los esfuerzos de corte) de las capas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del electrodo, las cuales actúan como barrera física y a la vez catalizador de la reducción de oxígeno, deben ser considerados. En consecuencia, la compensación de dichos efectos podría aclarar el cambio en el mecanismo de corrosión, ocasionando la reducción observada en la sensibilidad de él frente al aumento de la velocidad de flujo.

Para Postletwaite [5], la reducción en la velocidad de corrosión mientras crecen capas de óxido sobre la superficie del metal puede ser debida a una mala situación en la transferencia de carga, lo cual facilitaría un control por activación. Sin embargo, es posible que dentro de estas capas ocurran, además de otro tipo de etapas electroquímicas, fenómenos difusionales, lo cual llevaría a la presencia de un control mixto sobre la reacción de corrosión.

Teniendo en cuenta los anteriores argumentos, así como las observaciones y los resultados experimentales obtenidos, se podría interpretar así el comportamiento del sistema frente a la variación de la velocidad de flujo: bajo condiciones estáticas, la

gruesa capa de óxidos formada sobre la superficie metálica bloquea la difusión del oxígeno, ocasionando velocidades de corrosión bajas; al inducir movimiento al fluido, los esfuerzos de corte disminuyen el espesor de la capa de productos de corrosión [17] y aumenta la difusividad del oxígeno a través de esta, lo cual permite que se presente un aumento ostensible en la velocidad de corrosión. La presencia de la capa de productos de corrosión lleva a la aparición de una etapa limitada por la transferencia de carga dentro de la estructura porosa de las capas superficiales, y en consecuencia aparece un control mixto sobre la reacción de corrosión del sistema, a lo cual se le podría aducir la reducción del efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión con el aumento de la velocidad de rotación en el RCE.

Por otra parte, el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del sistema se ilustra en la figura 9. De la figura se puede concluir que la velocidad de corrosión medida bajo diferentes condiciones de flujo aumenta al incrementar la temperatura del sistema. Un aumento en la difusividad del oxígeno, acompañado de una disminución en la viscosidad de la solución, podría ser la explicación a este comportamiento. De forma análoga al efecto de la velocidad de flujo anteriormente discutido, la temperatura es un factor importante en la estabilización de la velocidad de corrosión, favoreciendo la formación de capas de productos de corrosión. A 78,5 y 125,7 cm/s fue observado un comportamiento con dos zonas bien establecidas, en donde entre 25 °C y 35 °C fue obtenido un gran incremento en la velocidad de corrosión, mientras que entre 35 °C y 45 °C se observó una ligera estabilización.

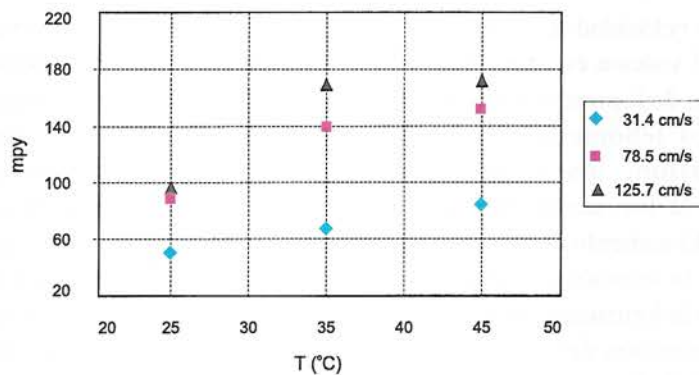


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión a diferentes velocidades de flujo.

Como ya se discutió, la formación de capas de productos de corrosión durante las pruebas electroquímicas en el RCE fue observada con el aumento de la velocidad de rotación; la estabilidad de estas capas se favorece con la temperatura, haciendo difícil la difusión del oxígeno a la superficie metálica y bloqueando en gran parte el aumento de la difusividad del oxígeno por el incremento en la temperatura del sistema. Esta situación, junto al cambio de mecanismo de corrosión presentado al aumentar la velocidad de flujo, ocasionaría este comportamiento de la cinética de corrosión del sistema frente a la temperatura.

Validación de correlaciones y correlaciones obtenidas

Diferentes correlaciones para la transferencia de masa y cantidad de movimiento han sido obtenidas en la geometría del RCE, evaluando variados sistemas electroquímicos; un completo resumen de estas ha sido publicado recientemente por Silverman [3], como ya se anotó. La validación de dichas correlaciones en el RCE se hizo con base en los datos obtenidos experimentalmente para la densidad de corriente límite, reportados en la tabla 1, de los cuales se pueden determinar los coeficientes de transferencia de masa (k) y los esfuerzos de corte (t_w). Para los cálculos realizados, la viscosidad se determinó a partir de una ecuación obtenida del ajuste de datos experimentales entre 0 y 100 °C [18], la densidad fue extraída de valores reportados en la literatura para una solución

al 3% de NaCl; mientras que la difusividad del oxígeno se determinó a partir de la expresión de *Wilke-Chang* [19] para la difusión de un gas en una solución acuosa.

El análisis gráfico de los valores para los coeficientes de transferencia de masa, obtenidos a partir de las medidas experimentales realizadas frente a las correlaciones existentes, permitió observar una concordancia aceptable de los datos obtenidos en la presente investigación con el ajuste lineal de la correlación de *Wranglen* ($Sh=0,0791Re^{0,67}Sc^{0,33}$) [20], tal y como lo muestra la figura 10. Por tanto, se podría validar esta correlación para la transferencia de masa del sistema: acero AISI 1020 en una solución al 3% NaCl saturada con aire. Así mismo, los valores determinados de las medidas experimentales se acercaron a los calculados a partir de la correlación de *Cornet y Kappesser* [21] para un sistema similar.

De la comparación con las diferentes correlaciones también pudo ser observado que los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de masa a partir de los resultados experimentales presentaron un pobre ajuste con la correlación de *Eisenberg*, representativa para sistemas controlados por la transferencia de masa como la reacción de Ferricianuro –Ferrocianuro sobre electrodos de Niquel-. Lo anterior reconfirma, por tanto, el control mixto de la cinética de corrosión del sistema estudiado. Postletwaite [5], trabajando con un sistema similar, encontró también dichas diferencias entre sus

resultados y la correlación de *Eisenberg*, las cuales, según el autor, se debieron al crecimiento de capas de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo, las cuales podrían ocasionar un control mixto por transferencia de carga y difusión sobre la reacción de corrosión.

Adicionalmente, el efecto de la rugosidad de la superficie del electrodo ha sido observado como un importante factor de influencia sobre la transferencia de masa y de cantidad de movimiento, y por tanto debe ser tenido en cuenta para la validación de las correlaciones del RCE [3]. Para el presente sistema estudiado, la presencia de capas de productos sobre la superficie del electrodo fue observada y puede ser asumida como la causante del alejamiento de los datos

obtenidos para la transferencia de masa y los esfuerzos de corte experimentalmente, y las correlaciones del RCE encontradas en la literatura, las cuales asumen en su gran mayoría la ausencia de rugosidad sobre la superficie del electrodo. Precisamente en cuanto a la hidrodinámica del sistema, como se observa de la figura 11, un buen ajuste entre los datos experimentales para los esfuerzos de corte y los suministrados por la correlación de *Silverman* ($\tau_w = 0,0794Re^{-0,3} \cdot r^{2,2}$) [17] fue obtenido solamente para bajos valores de Reynolds, mientras que al aumentar el régimen de flujo se produjo un alejamiento significativo. Este comportamiento era esperado, pues la relación de *Silverman* para el esfuerzo de corte se desprende de la correlación de *Eisenberg*.

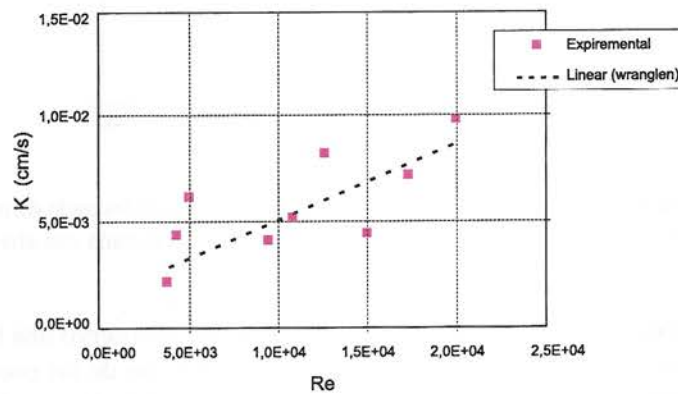


Figura 10. Ajuste de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de la correlación Wranglen

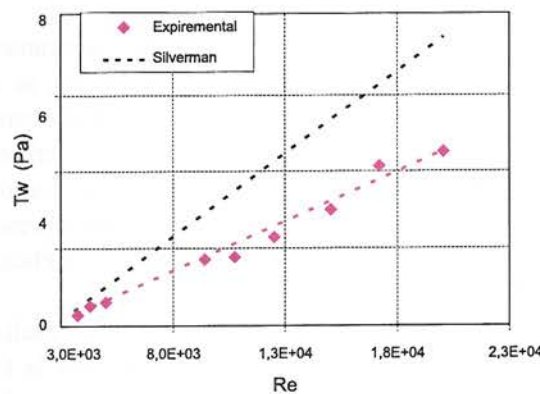


Figura 11. Ajuste de los esfuerzos de corte determinados experimentalmente y el ajuste lineal de la correlación de Silverman.

Correlaciones obtenidas

Para establecer un aporte a la ciencia de los materiales, y en particular a la ingeniería de la corrosión, es muy útil correlacionar los datos obtenidos y llegar a expresiones que permitan establecer dentro de los intervalos de estudio la relación entre las variables que afectan la cinética de corrosión del sistema y la

respuesta de esta frente a su variación. Por tal motivo, utilizando los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación, y con la ayuda de software para el análisis estadístico de la información, se obtuvo la siguiente correlación para la transferencia de masa, con un ajuste aceptable (figura 12), para caracterizar el comportamiento del sistema frente a las variaciones de las variables estudiadas:

$$Sh = 0,3735 Rc^{0,68} Sc^{0,04}$$

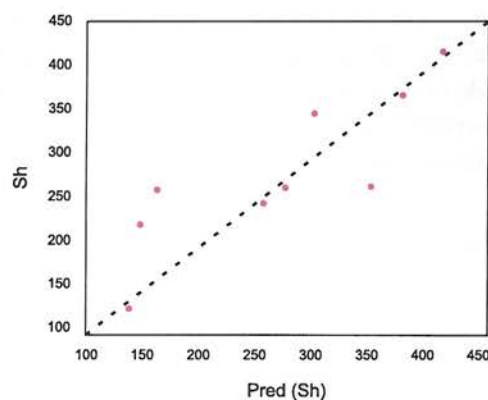


Figura 12. Ajuste de la correlación obtenida para la transferencia de masa del sistema Acero AISI 1020 en una sol. 3% NaCl saturada con aire.

El alejamiento de los valores experimentales de la correlación podría ser aducido al efecto del cambio de mecanismo, y por tanto menor sensibilidad del sistema frente a un aumento de la velocidad de flujo, debido a la estabilización de las capas superficiales de productos de corrosión.

5. Conclusiones

A través de su simulación en el RCE se comprobó el efecto directamente proporcional de las variables temperatura [25 °C – 45 °C] y velocidad de rotación [500 rpm – 2000 rpm] sobre la cinética de corrosión del Acero AISI 1020 en una solución al 3% de NaCl saturada con aire. La cinética de corrosión presentada por el sistema bajo condiciones hidrodinámicas fue bastante alta (50-170 mpy), lo cual hace inapropiada su utilización en aplicaciones industriales.

Debido a un cambio de mecanismo de corrosión, al aumentar la velocidad de agitación y la temperatura

del sistema se observó una baja sensibilidad de este ante la variación de las condiciones de agitación y temperatura, situación que fue aducida a cambios en el control de la reacción, para el cual fue comprobada la presencia de un control mixto relacionado con la formación de capas delgadas de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

A partir de los parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación, se validaron las correlaciones de Wranglen, para la transferencia de masa, y de Silverman, para los esfuerzos de corte de pared a bajos números de Reynolds. La correlación de Eisenberg no pudo ser validada por la presencia del control mixto anódico-catódico en la cinética de corrosión del sistema.

A partir de los resultados obtenidos se obtuvo una correlación para la transferencia de masa con un aceptable ajuste, relacionando de esta forma la cinética de corrosión del sistema y las variables manipuladas en la presente investigación.

Referencias

- [1] G. Schmitt, M. Bakalli. "A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rates under Flow Conditions". *CORROSION NACEexpo 2006*, Paper No. 06593.
- [2] K. D. Efirid. "Flow Accelerated Corrosion Testing Basics" *CORROSION NACEexpo 2006*, Paper No. 06689.
- [3] D. C. Silverman. "The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity-Sensitive Corrosion - A Review". *Corrosion* Vol. 60, No. 11 (2004) p. 1003 - 1023.
- [4] R. Cottis, S. Turgoose. "Electrochemical Impedance and Noise". *NACE International*, 1999.
- [5] J. Postlethwaite. "Direct Measurement of the Corrosion Current for Oxygen-Reduction Corrosion". *Electrochemical Corrosion Testing ASTM STP 727* (1981)p.290.
- [6] U. Lotz, E. Heitz. "Strömungsabhängige Korrosion. Gegenwärtiger Kenntnisstand bezüglich des Mechanismus". *Werkstoffe und Korrosion*. Vol. 34 (1983)p.454.
- [7] U. Lotz. "Velocity Effects in Flow Induced Corrosion". *NACE Corrosion 90* Paper No. 27 (1990).
- [8] E. Heitz. "Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion". *Corrosion* Vol. 47 No. 2 (1991) p. 135.

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

Referencias

- [1] ...
- [2] ...
- [3] ...
- [4] ...
- [5] ...

Fecha de recepción: 20 de febrero de 2007
Fecha de aprobación: 14 de agosto de 2007