

**" INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS Y DE  
TRANSFERENCIA DE MASA, EN LA CORROSIÓN DEL SISTEMA  
OXÍGENO-AGUA-CLORURO DE SODIO Y ACERO AL CARBONO."**

**MARÍA TERESA SUÁREZ SANTOYO**  
Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2004**

**" INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS Y DE  
TRANSFERENCIA DE MASA, EN LA CORROSIÓN DEL SISTEMA  
OXÍGENO-AGUA-CLORURO DE SODIO Y ACERO AL CARBONO."**

**MARÍA TERESA SUÁREZ SANTOYO**  
Ingeniera Química

**Trabajo de investigación para optar por el título de  
Magister en Ingeniería Química**

**Director**  
**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**  
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

**Codirector**  
**JAIME ORLANDO VILLARREAL CELIS**  
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2004**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor desea expresar sus agradecimientos a:

Ingeniero Jaime Villarreal y profesor Darío Yesid Peña por su valiosa ayuda y colaboración para el desarrollo del presente trabajo.

Al personal de los Laboratorios de Materiales y Mantenimiento del Instituto Colombiano del Petróleo, quienes con su continuo apoyo contribuyeron a la culminación de esta investigación.

A los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander por sus constantes aportes durante toda la ejecución de la tesis.

Y finalmente a mis padres, hermanos, familiares y amigos quienes con su paciencia, cariño y optimismo me animaron a culminar esta importante etapa de mi vida.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>1 INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 ANTECEDENTES	4
1.4 JUSTIFICACIÓN	8
1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
1.6 HIPÓTESIS	11
<b>2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>12</b>
2.1 GENERALIDADES	12
2.2 HIDRODINÁMICA	13
2.3 TRANSFERENCIA DE MASA	14
2.3.1 TRANSFERENCIA DE MASA EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	19
2.3.2 TRANSFERENCIA DE MASA EN FLUJO A TRAVÉS DE UN TUBO	19
2.3.3 TRANSFERENCIA DE MASA EN LA CELDA DE IMPACTO (JET IMPINGEMENT)	20
2.4 ESFUERZO DE CORTE EN LA PARED	20
2.4.1 ESFUERZO DE CORTE EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	21
2.4.2 ESFUERZO DE CORTE EN FLUJO A TRAVÉS DE UN TUBO	22
2.4.3 ESFUERZO DE CORTE EN LA CELDA DE IMPACTO (JET IMPINGEMENT)	22
2.5 EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS EN SOLUCIONES EN MOVIMIENTO	23
2.5.1 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	23
2.5.2 FLUJO A TRAVÉS DE UN TUBO	25
2.5.3 CELDA DE IMPACTO (JET IMPINGEMENT)	25
2.6 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA A ESTUDIAR	27

2.6.1	EFEECTO DEL PH	27
2.6.2	OXÍGENO DISUELTO	28
2.6.3	CLORURO DE SODIO	28
<b>3</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>DISEÑO DE EXPERIMENTOS</b>	<b>30</b>
<b>3.2</b>	<b>PRUEBAS PRELIMINARES</b>	<b>33</b>
<b>3.3</b>	<b>COMPOSICIÓN DEL MATERIAL METÁLICO UTILIZADO COMO ELECTRODO DE TRABAJO</b>	<b>36</b>
3.3.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA	36
3.3.2	ANÁLISIS METALOGRAFICO	37
<b>3.4</b>	<b>ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS HIDRODINÁMICOS</b>	<b>37</b>
3.4.1	DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DEL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	37
3.4.2	DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DEL FLUJO A TRAVÉS DE UN TUBO	39
3.4.3	DESCRIPCIÓN Y OPERACIÓN DE LA CELDA DE IMPACTO (JET IMPINGEMENT)	40
3.4.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	42
3.4.5	EQUIPOS	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>EFEECTO DE LA VELOCIDAD</b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>EFEECTO DE LA TEMPERATURA</b>	<b>57</b>
<b>4.3</b>	<b>PRUEBAS ESTÁTICAS</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>VELOCIDADES DE CORROSIÓN</b>	<b>66</b>
<b>4.5</b>	<b>CORRIENTE LÍMITE</b>	<b>68</b>
<b>5</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO</b>	<b>69</b>
<b>5.2</b>	<b>EFEECTO DE LA TEMPERATURA</b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES</b>	<b>79</b>
<b>5.4</b>	<b>MECANISMOS DE CORROSIÓN</b>	<b>92</b>
<b>5.5</b>	<b>CORRELACIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>95</b>

**6 CONCLUSIONES**

**99**

**BIBLIOGRAFÍA**

**101**

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Características hidrodinámicas de la celda de impacto	26
<b>Figura 2.</b> Variables experimentales	31
<b>Figura 3.</b> Metodología realizada en el laboratorio para la experimentación con cada una de las geometrías estudiadas.	32
<b>Figura 4.</b> Efecto de la temperatura sobre la concentración de oxígeno disuelto en una solución al 3% de cloruro de sodio	33
<b>Figura 5.</b> Perfil de concentración de oxígeno disuelto contra tiempo para una solución al 3% de cloruro de sodio a 25º, 35º y 45ºC	34
<b>Figura 6.</b> Efecto de la temperatura sobre el pH para una solución acuosa al 3% de cloruro de sodio	35
<b>Figura 7.</b> Microestructura del acero al carbono AISI SAE 1020, aumento 200X. Ataque con Nital al 2%.	37
<b>Figura 8.</b> Montaje Electrodo de Cilindro Rotatorio	38
<b>Figura 9.</b> Esquema circuito de flujo hidrodinámico "loop" para pruebas de flujo a través de un tubo.	40
<b>Figura 10.</b> Diagrama de la celda de impacto (Jet Impingement)	41
<b>Figura 11.</b> Sección transversal y arreglo de los electrodos de prueba para la celda de impacto.	41
<b>Figura 12.</b> Electrodo de cilindro rotatorio EG&G modelo 636	47
<b>Figura 13.</b> Potenciostato galvanostato EG&G Impedance Analyzer Modelo 6310	48
<b>Figura 14.</b> Potenciostato galvanostato EG&G modelo 273A	48
<b>Figura 15.</b> Analizador de respuesta de frecuencia modelo 1255 Schlumberger	49
<b>Figura 16.</b> Influencia de la velocidad de rotación sobre la curva de	51

Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR.	
<b>Figura 17.</b> Influencia de la velocidad de flujo sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo	52
<b>Figura 18.</b> Influencia de la velocidad de flujo y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Celda de impacto.	53
<b>Figura 19.</b> Efecto de la velocidad de rotación sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR	54
<b>Figura 20.</b> Efecto de la velocidad de flujo sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo	55
<b>Figura 21.</b> Efecto de la velocidad de flujo y posición radial sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Celda de impacto	56
<b>Figura 22.</b> Influencia de la temperatura sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - ECR	58
<b>Figura 23.</b> Influencia de la temperatura sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo	59
<b>Figura 24.</b> Influencia de la temperatura y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Celda de impacto	60
<b>Figura 25.</b> Efecto de la temperatura sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR	61
<b>Figura 26.</b> Efecto de la temperatura sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo	62
<b>Figura 27.</b> Influencia de la temperatura y posición radial sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Celda de impacto	63

<b>Figura 28.</b> Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, aireada, pH neutro, 25 – 35 - 45°C y diferentes velocidades de rotación.	64
<b>Figura 29.</b> Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, aireada, pH neutro, 25 – 35 - 45°C y diferentes velocidades de rotación.	65
<b>Figura 30.</b> Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en el ECR.	71
<b>Figura 31.</b> Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en la celda de flujo a través de un tubo.	71
<b>Figura 32.</b> Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en la celda de impacto.	72
<b>Figura 33.</b> Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con aire en el ECR.	75
<b>Figura 34.</b> Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con aire en la celda de impacto.	75
<b>Figura 35.</b> Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo en el ECR.	78
<b>Figura 36.</b> Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo en la celda de flujo a través de un tubo.	78
<b>Figura 37.</b> Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo y posiciones radiales en la celda de impacto.	79
<b>Figura 38.</b> Comparación de los datos experimentales con las correlaciones de (a) Eisenberg, (b) Wranglen y (c) Newman para el	81

ECR.

- Figura 39.** Comparación de los datos experimentales con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para la celda de flujo a través de un tubo. 83
- Figura 40.** Comparación de los datos experimentales con la correlación de Rao y Trass para la celda de impacto (a) Posición radial ( $r/r_o=2$ ) (b) Posición radial ( $r/r_o=3$ ). 84
- Figura 41.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en el ECR. 89
- Figura 42.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en la celda de flujo a través de un tubo. 90
- Figura 43.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Giralt y Trass para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en la celda de impacto. 91
- Figura 44.** Gráfico de Nyquist mostrando el efecto de un control por difusión y la Impedancia de Warburg ( $W$ ). 92
- Figura 45.** Dependencia entre la velocidad de flujo y la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución al 3% de NaCl, saturado con aire a 35 °C en el ECR. 94
- Figura 46.** Valores de velocidad de corrosión calculados con las correlaciones y observados experimentalmente en cada una de las geometrías. 98

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – ECR	19
<b>Tabla 2.</b> Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – Flujo a través de un tubo	19
<b>Tabla 3.</b> Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – Celda de impacto	20
<b>Tabla 4.</b> Resultado de composición química de la muestra	36
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de prueba para las diferentes geometrías	43
<b>Tabla 6.</b> Parámetros para la prueba de resistencia a la polarización	44
<b>Tabla 7.</b> Parámetros para la prueba de Tafel	45
<b>Tabla 8.</b> Parámetros para la prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	46
<b>Tabla 9.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.	66
<b>Tabla 10.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda de flujo a través de un tubo.	67
<b>Tabla 11.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda de impacto.	67
<b>Tabla 12.</b> Corrientes límite obtenidas experimentalmente en las diferentes geometrías.	68
<b>Tabla 13.</b> Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas	77
<b>Tabla 14.</b> Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.	80

<b>Tabla 15.</b> Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo.	82
<b>Tabla 16.</b> Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de impacto.	82
<b>Tabla 17.</b> Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada.	87
<b>Tabla 18.</b> Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para el ECR.	89
<b>Tabla 19.</b> Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo.	90
<b>Tabla 20.</b> Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Giralt y Trass para la celda de impacto.	91
<b>Tabla 21.</b> Resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en la correlación experimental.	96

## RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDRODINÁMICAS Y DE TRANSFERENCIA DE MASA, EN LA CORROSIÓN DEL SISTEMA OXÍGENO-AGUA-CLORURO DE SODIO Y ACERO AL CARBONO.\*

AUTOR: SUÁREZ SANTOYO, María Teresa\*\*

PALABRAS CLAVES: Transferencia de masa, Esfuerzo de corte en la pared, Electrodo de cilindro rotatorio, Celda de impacto, Corriente límite electroquímica.

La transferencia de masa y el esfuerzo de corte juegan un papel importante en el proceso de corrosión de un sistema de fase simple, compuesto por una salmuera saturada con aire en contacto con un acero al carbono, a diferentes condiciones de temperatura y velocidad. La corrosión es afectada por el flujo de fluidos de una manera diferente para cada sistema metal-solución. Para el estudio de este fenómeno existen una serie de equipos a nivel de laboratorio que permiten simular las condiciones de campo mediante el uso de correlaciones que predicen los valores del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte. Sin embargo, estas correlaciones no han sido validadas para todos los sistemas y no se encuentran expresiones que permitan describir la velocidad de corrosión en función de dichos parámetros.

La técnica de corriente límite se usó para determinar los valores de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared, los cuales se compararon con aquellos predichos por las correlaciones para tres diferentes geometrías que fueron el electrodo de cilindro rotatorio, flujo a través de un tubo y celda de impacto; además se obtuvieron las velocidades de corrosión para cada una de las condiciones evaluadas.

El mecanismo de corrosión presente fue un control mixto, donde la reacción de corrosión se encuentra parcialmente controlada por la transferencia de masa y carga, lo que llevó a que no todas las correlaciones se ajustaran a los datos experimentales. Finalmente, con las principales variables respuesta electroquímicas se obtuvieron relaciones matemáticas entre la velocidad de corrosión y las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa para cada uno de los equipos utilizados, donde se destaca la implementación de la celda de impacto a los estudios de corrosión en nuestro país.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Escuela de Ingeniería Química, Maestría en Ingeniería Química, Darío Yesid Peña

## ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF HYDRODYNAMICS VARIABLES AND MASS TRANSFER ON CORROSION OF NaCl - H<sub>2</sub>O - OXYGEN - MILD STEEL SYSTEM.\*

AUTHOR: SUÁREZ SANTOYO, María Teresa\*\*

KEYWORDS: Mass transfer, shear stress, rotating cylinder electrode, impingement jet cell, electrochemical limit current.

Mass transfer and shear stress play an important role in corrosion of single phase system: brine saturated with air and mild steel at different temperatures and velocities. Corrosion is affected by fluid flow in different ways for each system metal-solution. For studying this phenomena there are many laboratory equipment, which allow to simulate the field conditions by using correlations that predict the mass transfer and shear stress values. However, these correlations cannot be validated for all corrosion systems and besides, expressions which describe the corrosion rate as a function of that parameters cannot be found in the literature easily.

Limit current was used as a electrochemical technique to determine the mass transfer and shear stress on the wall, which were compared to those predicted by the correlations for the three corrosion configurations: rotating electrode cylinder, flow through tube (loop) and impingement jet; besides, corrosion rates were found for each evaluated conditions.

Corrosion mechanism was mixed control, where the corrosion reaction was partially controlled by mass and charge transfer, leading to not all correlations were adjusted to the experimental data. Finally, mathematical correlations were obtained between the corrosion rate and mass transfer and shear stress for each configurations, where the impingement jet cell was implemented in Colombia, to study the corrosion in laboratory.

---

\* Research work

\*\* Chemical Engineering School, Master in Chemical Engineering, Darío Yesid Peña

# 1 INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Siempre se ha considerado la corrosión como un fenómeno superficial de intercambio de carga que ocurre en la interfase entre un fluido corrosivo y la superficie sólida de un material, y se ha analizado el efecto del flujo de fluidos en el proceso de corrosión como una interrelación compleja de la transferencia de masa, transferencia de momento, hidrodinámica y electroquímica.

Se han propuesto en la bibliografía, correlaciones que relacionan variables específicas de los fenómenos de transferencia de masa y momento para estudios de corrosión basados en diferentes geometrías de celdas electroquímicas, que han sido deducidas independientemente del fenómeno de corrosión pero se han venido usando para obtener un conocimiento más claro sobre sus mecanismos. Diversos autores han desarrollado estudios de la velocidad de corrosión en función de la velocidad del fluido para diferentes materiales expuestos a sistemas acuosos con presencia de oxígeno<sup>23,24,36,38</sup>, pero en la mayoría de casos en flujos a través de tuberías.

Con base en lo anteriormente mencionado se ha observado que se puede proponer una correlación que permita medir la velocidad de corrosión en función de variables como la transferencia de masa y el esfuerzo de corte, basados en datos experimentales obtenidos para un sistema de una fase

líquida acuosa al 3% de NaCl saturado con aire, en un electrodo de acero al carbono expuesto en diferentes geometrías de celdas electroquímicas como los cilindros rotatorios, las celdas de impacto y electrodos ensamblados en circuitos hidrodinámicos.

Para el desarrollo experimental particular de este estudio se utilizó un cilindro rotatorio comercial, pero se construyó una nueva celda de impacto, y se establecieron las metodologías de experimentación de las tres geometrías evaluadas.

Por otra parte, aprovechando los datos experimentales obtenidos se validaron las correlaciones de transferencia de masa y momento para el sistema de estudio y se propuso un mecanismo de corrosión del acero al carbono expuesto a este medio.

Finalmente, con este estudio se ha pretendido lograr un mejor conocimiento de la influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa en la corrosión, partiendo de un sistema de corrosión conocido.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Evaluar la influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa respecto a la corrosión que se presenta sobre el acero al carbono en

presencia de agua, oxígeno, cloruro de sodio, por medio de experimentación electroquímica en el laboratorio.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Analizar las relaciones hidrodinámicas existentes para el electrodo de cilindro rotatorio, circuito de flujo y celda de impacto, con el propósito de poder determinar, en casos experimentales específicos las condiciones prevalecientes de transferencia de masa y esfuerzo de corte.
  
- Validar las deducciones teóricas mediante las observaciones experimentales obtenidas por técnicas electroquímicas de corriente directa, corriente alterna y gravimétricas en el laboratorio.
  
- Determinar relaciones matemáticas de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa con las velocidades de reacción electroquímicas y de corrosión.
  
- Determinar los posibles mecanismos de corrosión presentes en el sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio/acero al carbono.
  
- Desarrollar una metodología de laboratorio para los estudios de corrosión que incluya la transferencia de masa y esfuerzo de corte, posiblemente presentes en la interfase metal-solución.

### 1.3 ANTECEDENTES

Los fenómenos de corrosión se han estudiado en el laboratorio con un grado de acercamiento mayor a las condiciones reales de campo. Debido a que el fenómeno de la corrosión está basado en reacciones electroquímicas, los primeros diseños de equipos de laboratorio fueron creados para hacer un seguimiento de este tipo de reacciones sin tener en cuenta otras variables como la velocidad del fluido.

Además, los estudios a nivel de laboratorio tuvieron grandes limitaciones para el estudio de los problemas de corrosión en campo. Las limitaciones fueron principalmente de dos tipos; primero, las celdas electroquímicas fueron diseñadas para trabajar en condiciones estáticas, las cuales no simulaban las condiciones reales del fluido en el campo y segundo, la utilización de la fase acuosa como único componente del fluido presente en el sistema, dejando de lado el efecto que pueden tener otras fases en los fenómenos de corrosión.

La limitación de la quietud del fluido es superada con la creación de equipos que permiten poner en movimiento el sistema. Dentro de los equipos de laboratorio más comunes para estudiar el efecto de la velocidad del fluido sobre la corrosión de las líneas de transporte en tubería, se encuentran el electrodo de disco rotatorio (RDE), el electrodo de cilindro rotatorio (RCE), el flujo en tuberías, la celda de impacto (Jet Impingement) entre otras.

La velocidad del fluido fue usada como el parámetro primario para comparación de los resultados de ensayos de laboratorio con las aplicaciones en campo, pero este concepto empezó a cambiar a partir de los años 70. Los primeros datos que mostraban relación entre el parámetro hidrodinámico de esfuerzo de corte en la pared ( $\tau_w$ ) con la corrosión fueron publicados por Efid<sup>1</sup> en 1977 para aleaciones de cobre en agua de mar. Se entiende ahora que el flujo de fluidos debe ser expresado en términos generales relacionados con parámetros comunes a todos los sistemas hidrodinámicos que permiten la aplicación de los datos de ensayo de laboratorio a las operaciones de campo. Estos parámetros son calculados de ecuaciones empíricas desarrolladas para caracterizar el flujo de fluidos. Como un resultado de estas consideraciones, la determinación experimental de los efectos del flujo de fluido en la corrosión involucran el cálculo de uno o más parámetros los cuales incluyen esfuerzo de corte en la pared, ( $\tau_w$ ), número de Reynolds (Re), número de Sherwood (Sh) y coeficiente de transferencia de masa (K). Los ensayos de corrosión de laboratorio son conducidos de una forma que permiten el cálculo hidrodinámico de parámetros independientes tales como K y  $\tau_w$ .

A nivel nacional en el Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander (GIC), se han realizado trabajos previos de hidrodinámica en emulsiones con el electrodo de disco rotatorio (RDE), y la celda de impacto (Jet impingement), donde se han aplicado correlaciones para relacionar las diferentes variables implicadas en el proceso del flujo de fluidos<sup>2</sup>. En el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) se ha venido trabajando en el mecanismo de la corrosión por CO<sub>2</sub> en el transporte de hidrocarburos, por medio de la implementación de un circuito de flujo a escala piloto, donde se evalúa el daño causado por el esfuerzo de corte del "slug" formado en la tubería<sup>3</sup>.

A nivel internacional los siguientes autores han trabajado en el cálculo del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared.

Reiss (1962) describió en detalle, la técnica de mediciones de transferencia de masa usando una reacción electrolítica controlada por difusión, y el uso de esta técnica para medir las fluctuaciones de la velocidad en la pared. Las mediciones del coeficiente de transferencia de masa fueron llevadas a cabo en tubería de diámetro de 2,54 cm usando el sistema electroquímico ferro potasio-ferricianuro. Los electrodos fueron construidos de 3 tamaños de alambre de níquel<sup>4</sup>.

Shaw y Hanratty (1964), midieron el tiempo local promedio de los coeficientes de transferencia de masa con electrodos de ensayo embebidos. Su experimento fue diferente al de Reiss ya que los electrodos de ensayo, en vez de estar rodeados por una superficie inerte, estaban rodeados por superficie de electrodo activa. Fueron usados electrodos de ensayo de 4 diámetros diferentes<sup>4</sup>.

Sirkar y Hanratty (1970), obtuvieron el coeficiente de transferencia de masa, el cual fluctuaba con la raíz media cuadrada para un número de Schmidt aproximado de 2300, además usaron análisis de orden de magnitud y concluyeron que las fluctuaciones de flujo en la dirección del flujo principal tienen poco efecto en las fluctuaciones de la transferencia de masa. El valor local de los coeficientes de transferencia de masa que ellos obtuvieron es más aproximado comparado con el de Shaw & Hanratty<sup>4</sup>.

Mizushima (1971) discutió el método de reacción electroquímica controlada por difusión y sus aplicaciones en el estudio del fenómeno de transporte, incluyendo mediciones de transferencia de masa, esfuerzo de corte y velocidad del fluido. Este investigador también suministró un análisis enfatizando la aplicación de las medidas de corriente límite en microelectrodos para las determinaciones de  $\tau_w$ , y velocidad local e instantánea, como describió Hanratty (1966)<sup>4</sup>.

Selman y Tobias (1978), compilaron cientos de correlaciones de transporte de masa adecuadas para diferentes configuraciones de transporte, flujo y agitación. Ellos describieron la teoría y práctica de la técnica de corriente límite para la medición de los coeficientes de transferencia de masa<sup>4</sup>.

Landau (1981), usó la técnica de corriente límite para determinar las velocidades de transporte de masa de flujo laminar y turbulento. Este investigador también discutió la consideración de distribución de corriente, selección y colocación de electrodos, modos de aplicación de corriente y sistema electroquímico seleccionado<sup>4</sup>.

Campbell y Hanratty (1983) estudiaron la estructura de la velocidad cercana a la pared por medición de la componente transversal del gradiente de velocidad fluctuando simultáneamente en múltiples ubicaciones en la pared. Las fluctuaciones de la velocidad en todas las frecuencias tuvieron la misma escala transversal. Las mediciones se realizaron en sistemas de tubería de 8 pulgadas. Los autores encontraron que los espectros de frecuencia e intensidades son propiedades universales y no se afectan por el diseño particular del sistema de flujo experimental<sup>4</sup>.

Jiang y Gopal (1998) obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa para flujo en tubería totalmente desarrollado y flujo slug usando la densidad de corriente límite electroquímica y la técnica de ruido pontenciostático. Además estudiaron el impacto de las burbujas en los slugs sobre el coeficiente de transferencia de masa. Los autores concluyeron que el coeficiente de transferencia de masa en el flujo de tubería aumentó con la velocidad del fluido y en el flujo slug los coeficientes de transferencia de masa aumentaron con el Número de Froud.<sup>4</sup>

Wang, Jepson, entre otros (2000) estudiaron el efecto de las burbujas en la transferencia de masa en una celda electroquímica y en flujo slug. Los experimentos fueron llevados a cabo usando la técnica de densidad de corriente límite electroquímica. Los autores encontraron que la señal de corriente como una función del tiempo y la frecuencia mostró una influencia directa del movimiento de la burbuja en la transferencia de masa<sup>5</sup>.

Autores como K.D. Efid<sup>1,6,7</sup>, D.C. Silverman<sup>8</sup>, entre otros, han trabajado en correlaciones experimentales que relacionan el coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared con variables hidrodinámicas, para realizar ensayos de laboratorio por medio de celdas de impacto, cilindros rotatorios y circuitos de flujo (loop).

#### **1.4 JUSTIFICACIÓN**

Como es sabido la corrosión puede ser afectada o influenciada por el flujo de fluidos, existiendo además en la bibliografía una serie de relaciones entre coeficiente de transferencia de masa, velocidad del fluido, esfuerzo de corte y

propiedades de fluido para varias geometrías (cilindro rotatorio, celda de impacto, ámulos, flujo en tubería, etc.), que pueden explicar como se afecta la corrosión por el flujo de fluidos.

El uso de una geometría especial en los electrodos para determinar cómo el flujo de fluido afecta la corrosión en otra geometría está basado en una suposición importante. Si la corrosión es sensible a la velocidad del fluido en la planta, entonces las condiciones pueden ser construidas de tal manera que el mecanismo detrás de esta sensibilidad esté presente en la simulación de laboratorio. Entonces es importante encontrar la relación apropiada entre hidrodinámica y velocidad de corrosión, de tal manera que gobierne el mismo mecanismo tanto en los ensayos de laboratorio como en las condiciones de planta.

El sistema de estudio escogido oxígeno-agua-cloruro de sodio y acero al carbono, presenta un control por transferencia de masa del agente oxidante, además de la presencia del cloruro de sodio, el cual garantiza la conductividad del electrolito para la realización de pruebas electroquímicas.

El fenómeno de la corrosión debe simularse en el laboratorio con base en parámetros como el coeficiente de transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared, los cuales se pueden obtener a partir de correlaciones hidrodinámicas empíricas, por ello el entendimiento de dichos parámetros en los mecanismos de corrosión, mediante un análisis teórico-experimental, son una herramienta valiosa para el manejo de los problemas causados por el flujo de fluidos.

## 1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los estudios que se realizan en el laboratorio para evaluar la corrosión causada por el flujo de fluidos, se emplean equipos con diferentes geometrías de electrodo tales como electrodos de disco y cilindro rotatorio, celdas de impacto, circuitos de flujo, entre otros, los cuales mediante diferentes accesorios ponen en movimiento el fluido, objeto de estudio.

Además de reproducir las condiciones de flujo, es importante que las condiciones de operación de los equipos simulen el mecanismo de corrosión que ocurre, ya sea que exista un control por transferencia de masa, por transferencia de carga, por el esfuerzo de corte, ó por la erosión causada por el choque de partículas presentes en el líquido, lo cual garantiza la confiabilidad de los resultados experimentales.

Para ello existen una serie de correlaciones adimensionales que relacionan las diferentes geometrías con los Números de Reynolds, Sherwood, Schmidt y Stanton, permitiendo establecer los parámetros bajo los cuales se van a operar los equipos y conocer los mecanismos de corrosión que suceden.

Con esta investigación se pretende mediante el uso de diferentes geometrías de electrodo, estudiar la influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa en la corrosión del sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio/acero al carbono a través de la validación de las correlaciones teóricas por medio de la experimentación.

## 1.6 HIPÓTESIS

Existe una relación entre la velocidad de corrosión y las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa, que permite predecir el comportamiento del acero al carbono al estar en contacto con una solución oxígeno-agua-cloruro de sodio; que puede ser encontrada realizando una experimentación electroquímica apropiada.

## **2 MARCO TEÓRICO**

### **2.1 GENERALIDADES**

La corrosión puede ser afectada por el flujo dependiendo del mecanismo gobernante en el proceso de corrosión. Pueden distinguirse 2 casos principales: el efecto del flujo en la corrosión cuando no están presentes películas superficiales y el efecto del flujo en la presencia de películas superficiales (precipitados, inhibidores, etc.).

En ausencia de películas, el efecto primario del flujo en la corrosión es a través de la transferencia de las especies involucradas en la reacción de corrosión hacia la superficie del metal. Para la transferencia de masa en el flujo turbulento, debido a números de Schmidt muy grandes, todos los cambios de concentración ocurren en una capa muy estrecha adyacente a la superficie del metal, dentro de la subcapa viscosa, en la capa límite de la transferencia de masa. El espesor de esta capa es una función de la velocidad del flujo (número de Reynolds) y la geometría de flujo. Usualmente la transferencia de masa está asociada con las corrientes límites. Contrariamente la remoción rápida de los productos de corrosión de la superficie también puede llegar a ser limitante, lo cual puede conducir a la acumulación, saturación y precipitación de las películas superficiales. Sin embargo, si el proceso de corrosión está bajo transferencia de carga (activación) o control por reacción química, los cambios en el flujo y transferencia de masa no tendrán efecto en la velocidad de corrosión.

Cuando están presentes películas superficiales, ellas pueden reducir la velocidad de corrosión porque evitan el transporte de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas hacia la superficie del metal. En el caso de películas de inhibidores, partes de la superficie son "bloqueadas" por el inhibidor, y la doble capa electroquímica puede ser alterada. Las películas superficiales pueden ser removidas local o globalmente por disolución química (en el caso de precipitados) o por fuerzas mecánicas, donde cualquiera de las dos conducen a velocidades de corrosión muy altas. La disolución química de los depósitos superficiales está relacionada con la transferencia de masa y la química del agua. La remoción mecánica de las películas está relacionada con la transferencia de momento y a menudo se encuentra en flujos simples y multifásicos.

En el flujo multifásico, la remoción de la película puede ser causada por el impacto de partículas sólidas presentes en el líquido, por el impacto de gotas presentes en el flujo de gas (erosión), o por fluctuaciones en la presión y el esfuerzo de corte. Aún en el flujo de fase simple, la remoción mecánica de la película a menudo es observada particularmente en geometrías irregulares (por ejemplo, puntos soldados, ranuras, y áreas con cambios de diámetro).<sup>9</sup>

## **2.2 HIDRODINÁMICA**

El patrón de flujo a lo largo de una geometría dada está gobernado por las leyes de la hidrodinámica. Para los fluidos Newtonianos, tales como la mayoría de los líquidos, la velocidad de campo está dada por la ecuación de

Navier-Stokes, la cual representa la conservación del momento y por la ecuación de continuidad basada en la ley de conservación de la masa<sup>50</sup>.

En el caso de flujo en tubería, se pueden distinguir varios tipos de flujo: laminar, turbulento, unido y separado, de acuerdo a sus recorridos a través de las paredes sólidas. El flujo laminar está caracterizado por líneas de flujo paralelas. La turbulencia se describe como un flujo inestable que contiene fluctuaciones rotacionales y tridimensionales. Estas fluctuaciones son aleatorias en el tiempo y el espacio.

La investigación en las últimas décadas ha sido relacionada con flujo de fase-simple. La investigación y desarrollos modernos se han enfocado en flujo multifásico. Un caso típico de este tipo de flujo se encuentra en la producción de gas y petróleo donde hay 4 fases presentes: hidrocarburo condensado, formación de agua, gas y lodo. En procesos de ingeniería, el flujo multifásico en ese caso es un sistema líquido/líquido/gas/sólido.<sup>10</sup>

### **2.3 TRANSFERENCIA DE MASA**

Desde un punto de vista físico-químico, las reacciones de corrosión son reacciones heterogéneas en las cuales los reactantes tienen que ser transportados hacia la superficie del metal y los productos de corrosión lejos de ella.

Básicamente, la transferencia de masa puede ser descrita de la siguiente manera: los iones y moléculas pueden alcanzar la superficie del metal por difusión molecular como resultado de un gradiente de concentración. Los

reactantes también pueden ser transportados por convección (debido al flujo laminar o turbulento), la cantidad de materia que alcanza la superficie se incrementa y de igual manera la velocidad de reacción. Esta clase de transporte se conoce como difusión convectiva. Como lo dice su nombre, consiste de convección en el seno de la solución y difusión en la vecindad inmediata de la superficie.

La difusión convectiva se expresa matemáticamente por una ecuación diferencial que incluye la primera ley de Fick y un término de convección donde  $n_i$  es el flujo másico molar del componente  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ );  $D_i$ , el coeficiente de difusión ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $c_i$ , la concentración ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ), y  $u$ , la velocidad de flujo ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

$$n_{T=} = - D_i \text{grad } c_i + u c_i \quad (1)$$

La ecuación establece que el flujo total es igual a la suma del transporte de masa difusional y transporte de masa convectivo. La velocidad en campo  $u$  se expresa por la ecuación de Navier-Stokes. Una solución analítica a la ecuación de difusión convectiva puede ser obtenida si las condiciones límite de las ecuaciones de Navier-Stokes no son tan complejas. Para geometrías simples, tales como el disco rotatorio y el plato plano, existen soluciones analíticas para flujo laminar y también se pueden extender a flujos turbulentos<sup>10</sup>.

Para flujos turbulentos, se pueden usar combinaciones de grupos adimensionales, conocidos como correlaciones de transporte de masa:

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad (2)$$

Estas ecuaciones contienen información de los siguientes grupos adimensionales:

Número de -Sherwood: Relación del transporte de masa total con el transporte de masa por difusión molecular.

$$Sh = \frac{kL}{D} \quad (3)$$

Número de Reynolds: Relación de la fuerza de inercia con la fuerza de fricción.

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad (4)$$

Número de Schmidt: Relación del transporte de momento con el transporte de masa por difusión molecular.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (5)$$

Donde:

K = coeficiente de transferencia de masa ( $m \cdot s^{-1}$ )

L = longitud característica (m)

$\nu$  = viscosidad cinemática ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

a, b, c = constantes

La transferencia de masa juega un papel importante en el proceso de corrosión. Debido a las reacciones electroquímicas que toman lugar en la

superficie del metal, las concentraciones de varias especies en la superficie del metal son diferentes a la del seno de la solución. Como un resultado de este gradiente de concentración en el fluido, hay un movimiento de las especies del seno de la solución a la pared de la tubería y viceversa. Para calcular el flujo de transferencia de masa de las especies es necesario calcular los coeficientes de transferencia de masa de las especies<sup>11</sup>.

La ecuación empírica de Chilton-Colburn para transferencia turbulenta es la siguiente:

$$K_{mt} = \frac{f \operatorname{Re} D \operatorname{Sc}^{1/3}}{8d} \quad (6)$$

Donde:

$K_{mt}$  = coeficiente de transferencia de masa de las especies

$\operatorname{Re}$  = número de Reynolds

$\operatorname{Sc}$  = número de Schmidt

$D$  = difusividad de las especies en el fluido

$f$  = factor de fricción de Moody

$d$  = diámetro de la tubería

Así, como la ecuación anterior, existen expresiones semi-empíricas, semi-analíticas, desarrolladas por diversos autores para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.

A nivel de laboratorio se puede medir la velocidad de transferencia de masa, mediante la técnica de corriente de difusión límite electroquímica. Es una

técnica versátil y aproximada para la investigación de la transferencia de masa. Consiste en que mediante la polarización del electrodo de trabajo, se acelera el proceso electroquímico hasta que el transporte de las especies involucradas a la superficie del metal llega a ser la velocidad limitante. El proceso de transporte depende principalmente de la difusión a través de la capa límite la cual es una función de los parámetros de flujo. Cuando el electrodo de trabajo se polariza adecuadamente, la corriente límite medida es directamente proporcional a la velocidad de transferencia de masa<sup>12</sup>.

El coeficiente de transferencia de masa se calcula de la corriente límite, usando la siguiente ecuación<sup>4</sup>:

$$K = \frac{I_L}{(nFAC_b)} \quad (7)$$

Donde:

K = coeficiente de transferencia de masa

$I_L$  = corriente límite

n = número de moles que reaccionaron

F = constante de Faraday's

A = área superficial del electrodo

$C_b$  = concentración de la solución

A continuación se presentan las correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared, comúnmente encontradas en la bibliografía.

### 2.3.1 Transferencia de masa en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

**Tabla 1.** Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – ECR<sup>13,46,47</sup>

Propiedad	Autor	Correlación <sup>1</sup>
Transferencia de masa	Eisenberg y colaboradores	$Sh = 0,0791 Re^{0,7} Sc^{0,356}$
	Newman	$Sh = 0,0791 \left[ Re \left( \frac{R_1}{R_2} \right) \right]^{0,7} Sc^{0,356}$
	Wranglen y colaboradores	$Sh = 0,0791 Re^{0,67} Sc^{0,33}$

<sup>1</sup> Estas correlaciones son para régimen de flujo turbulento.

### 2.3.2 Transferencia de masa en flujo a través de un tubo

**Tabla 2.** Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – Flujo a través de un tubo<sup>13</sup>

Propiedad	Autor	Correlación <sup>1</sup>
Transferencia de masa	Chilton - Colburn	$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33}$
	Harriot - Hamilton	$Sh = 0,0096 Re^{0,913} Sc^{0,346}$
	Berger y Hau	$Sh = 0,0165 Re^{0,86} Sc^{0,33}$

<sup>1</sup> Estas correlaciones son para régimen de flujo turbulento.

### 2.3.3 Transferencia de masa en la celda de impacto (Jet Impingement)

**Tabla 3.** Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa – Celda de impacto<sup>14</sup>

Propiedad	Autor	Correlación <sup>1</sup>
Transferencia de masa	Rao y Trass	$Sh = 1,14 Re^{0,82} (r/d)^{-1,05}$
	Patrick	$Sh = 0,65 Re^{0,84} (x/d)^{-1,2}$

<sup>1</sup> Región pared del jet, régimen de flujo turbulento

## 2.4 ESFUERZO DE CORTE EN LA PARED

La transferencia de momento de un fluido en movimiento hacia una superficie sólida sobre la cual está fluyendo y el grado de turbulencia del fluido en la superficie sólida se expresa como el esfuerzo de corte en la pared ( $\tau_w$ ).

Este parámetro es una medida directa de la pérdida de energía viscosa dentro de la capa límite turbulenta, y está relacionado con la intensidad de la turbulencia en el fluido actuando en la pared. No es una fuerza en la pared del tubo sino una fuerza del fluido en movimiento en la pared.

El esfuerzo de corte en la pared es la pérdida de presión isotérmica en el flujo turbulento en un incremento de longitud debido a la fricción del fluido resultante del contacto con una pared fija. La definición matemática<sup>42</sup> del

esfuerzo de corte total en un fluido en movimiento que pasa por una pared fija se expresa como:

$$\tau = \nu \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right) - U_x U_y \quad (8)$$

Donde:

U = velocidad del fluido

$\nu$  = viscosidad cinemática

En la pared,  $U_x = U_y = 0$ , quedando el esfuerzo viscoso en el fluido.  $\tau_w$  se define como el esfuerzo de corte viscoso en  $y=0$ , y se expresa como:

$$\tau_w = \nu \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_{Y=0} \quad (9)$$

El esfuerzo de corte en la pared y la transferencia de masa para flujo turbulento están ligadas. Ellas no se pueden separar experimental o matemáticamente para la evaluación de la corrosión acelerada por el flujo. Este vínculo no es totalmente independiente de la geometría, sin embargo, la relación entre los parámetros puede diferir de una geometría de flujo a otra<sup>6</sup>.

#### 2.4.1 Esfuerzo de corte en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

Para el electrodo de cilindro rotatorio en la región turbulenta existe la siguiente correlación desarrollada por Silverman<sup>8</sup>:

$$\tau_w = 0,0794 \text{ Re}^{-0,3} \rho r^2 \omega^2 \quad (10)$$

Donde:

$\tau_w$  = Esfuerzo de corte en la pared (N/m<sup>2</sup>)

Re = Número de Reynolds

$\rho$  = Densidad de la solución (kg/m<sup>3</sup>)

r = Radio del cilindro rotatorio (m)

$\omega$  = Velocidad angular del electrodo (rad/s)

#### 2.4.2 Esfuerzo de corte en flujo a través de un tubo

El esfuerzo de corte en la pared puede ser calculado mediante la correlación derivada por Silverman para flujo a través de un tubo<sup>8</sup>:

$$\tau_w = 0,0395 \text{ Re}^{-0,25} \rho V^2 \quad (11)$$

Donde:

$\tau_w$  = Esfuerzo de corte en la pared (N/m<sup>2</sup>)

Re = Número de Reynolds

$\rho$  = Densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)

V = Velocidad del flujo (m/s)

#### 2.4.3 Esfuerzo de corte en la celda de impacto (Jet Impingement)

Giralt y Trass han determinado una relación para  $\tau_w$  en la región pared del jet turbulenta<sup>7,19</sup>:

$$\tau_w = 0,0447 \text{ Re}^{-0,182} \rho U^2 \left( \frac{r}{d} \right)^{-2,0} \quad (12)$$

Donde:

$\tau_w$  = Esfuerzo de corte en la pared ( $\text{N/m}^2$ )

$\rho$  = Densidad de la solución ( $\text{kg/m}^3$ )

$U$  = Velocidad del jet ( $\text{m/s}$ )

$Re$  = Número de Reynolds

$\nu$  = Viscosidad cinemática ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$d$  = Diámetro de la boquilla ( $\text{m}$ )

## **2.5 EQUIPOS PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS EN SOLUCIONES EN MOVIMIENTO**

Los equipos para examinar los efectos del flujo en la corrosión son similares a los usados en los ensayos estáticos, con la diferencia que tanto la probeta (discos rotatorios y cilindros) y la solución deben estar en movimiento. Las ventajas de los sistemas rotatorios son su economía y fácil uso, su habilidad para realizar ensayos representativos de geometrías y materiales reales y mantener un flujo constante si se desea<sup>14</sup>.

### **2.5.1 Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)**

El sistema de prueba ECR es compacto, relativamente económico, y controlado fácilmente. Provee un flujo estable y reproducible en volúmenes de fluido relativamente pequeños. Opera en régimen turbulento sobre un amplio rango de números de Reynolds, bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas. Los experimentos requieren pequeñas cantidades de fluido, y se pueden hacer simultáneamente mediciones electroquímicas y

gravimétricas. Es esencial que el electrodo de trabajo pueda ser rotado, tanto a altas como bajas velocidades, y que esta última variable pueda ser medida y mantenida constante.

Un cilindro rotatorio causa turbulencia del fluido debido al arrastre de la superficie. La extensión dependerá de la geometría exacta, particularmente el grado de desviación. El flujo laminar ocurre a bajas velocidades de rotación, por ejemplo, 10 r.p.m., y el Re crítico es de aproximadamente  $200^{14,48}$ .

En este equipo se desarrollan 3 regímenes de flujo:

1. A bajas velocidades rotacionales el flujo es laminar y tangencial.
2. Sobre un valor crítico de  $Ta = f(Re, d_o, d_i)$ , continua el régimen laminar, pero se desarrollan los vórtices de Taylor dando un movimiento radial y axial.
3. Sobre un valor crítico de Re, se desarrolla la turbulencia total.

En el ensayo de cilindro rotatorio, una muestra del material metálico de forma cilíndrica es rotada a una velocidad controlada en el medio corrosivo bajo investigación. La transición de flujo laminar a turbulento ocurre a muy bajas velocidades de rotación, y las condiciones hidrodinámicas definidas matemáticamente son producidas a través de la superficie del electrodo.

Gabe, et al., revisó las características hidrodinámicas del cilindro rotatorio en estudios electroquímicos. A muy bajas velocidades de rotación del electrodo, el flujo alrededor del ECR es laminar y ocurre en círculos concéntricos alrededor del cilindro. A velocidades de rotación más altas, el patrón de flujo simple llega a ser inestable. El movimiento celular es impuesto al flujo, produciendo vórtices de Taylor toroidales que contienen un componente

radial de velocidad, pero el flujo permanece esencialmente laminar. Como la velocidad rotacional se incrementa posteriormente, el flujo llega a ser totalmente turbulento. Los remolinos se incrementan rompiendo el patrón regular de flujo. La transición a flujo turbulento ocurre a  $Re \approx 200^6$ .

### **2.5.2 Flujo a través de un tubo**

El flujo en tubos es probablemente la geometría más común. El límite más bajo para la transición de laminar a turbulento es  $Re \approx 2 \times 10^3$ , y es totalmente turbulento cuando  $Re \approx 10^9$ .

- a). Cuando el flujo es laminar no hay fluctuaciones en la corriente de flujo.
- b). Cuando el  $Re$  es de 2140 se observan pequeñas ondulaciones.
- c). Cuando el  $Re$  es de 3740 el flujo es completamente turbulento.
- d). Cuando el  $Re$  es más grande, se incrementan la frecuencia de las fluctuaciones en el flujo<sup>14</sup>.

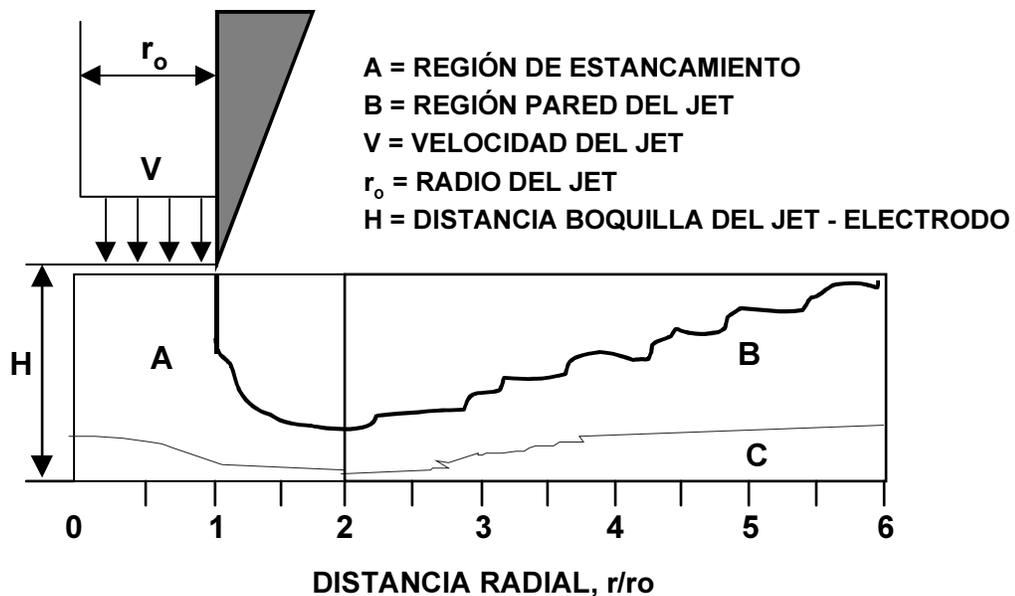
### **2.5.3 Celda de impacto (Jet Impingement)**

Esta celda consiste en un chorro sumergido de sección circular de electrolito que incide sobre un plato plano normal a la dirección de flujo. La celda de chorro incidente es una técnica de ensayo usada ampliamente para el estudio de la corrosión acelerada por el flujo. En este equipo se consideran 2 regiones (A y B), además de la capa límite hidrodinámica (C). La región A, es la zona de estancamiento. El flujo es esencialmente laminar cerca al plato, y el componente de la velocidad principal está cambiando de axial a radial, con un punto de estancamiento en el centro. La región A se extiende del eje central al punto de máxima velocidad y mínimo espesor del jet. La región B

es una región de rápido incremento de la turbulencia, con el desarrollo del flujo dentro de la pared del jet. El patrón de flujo está caracterizado por alta turbulencia, un gradiente de velocidad grande en la pared, y altos esfuerzos de corte. Por lo tanto, la región B es de interés primario para estudiar los efectos del flujo en corrosión en áreas de alta turbulencia. Esta región no ha sido caracterizada de una forma rigurosa matemáticamente, pero trabajos publicados indican que el esfuerzo de corte es proporcional al cuadrado de la velocidad. Giralt y Trass propusieron una ecuación para el esfuerzo de corte en la región de la pared del jet<sup>6</sup>.

En la Figura 1 se presenta un esquema con las regiones hidrodinámicas de la celda de impacto.

**Figura 1.** Características hidrodinámicas de la celda de impacto



## 2.6 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA A ESTUDIAR

### 2.6.1 Efecto del pH

El efecto del pH en la corrosión del hierro se puede explicar de la siguiente manera, la reacción anódica es:



Esta reacción se cumple para todos los valores de pH, pero la velocidad de corrosión varía debido a cambios en la reacción de reducción catódica. En un rango intermedio de pH entre 4 y 10 se liberan depósitos de óxido ferroso y mantienen el pH alrededor de 9,5. La velocidad de corrosión se mantiene más o menos constante y se determina por difusión uniforme de oxígeno disuelto a través del depósito en el rango intermedio de pH. En la superficie del metal bajo el depósito, el oxígeno se reduce catódicamente por:



En soluciones más ácidas por debajo de un pH 4, el óxido es soluble y la corrosión se incrementa, debido a la disponibilidad de  $\text{H}^+$  para la reducción por:



En un pH de 10, la velocidad de corrosión es baja, debido a la formación de la película de óxido férrico pasiva en presencia de oxígeno disuelto. En un pH de 14 sin oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión puede incrementarse cuando el ion ferrito,  $\text{HFeO}_2^-$  se forma.

En general, la difusión del oxígeno disuelto controla la velocidad de corrosión a un nivel constante en el rango de pH 4 - 10<sup>15</sup>.

### **2.6.2 Oxígeno disuelto**

La corrosión del hierro y el acero a una temperatura cercana a la ambiente requiere oxígeno disuelto en soluciones neutrales y alcalinas. Algunos factores que afectan el contenido de oxígeno disuelto y por ende la corrosión del acero son la agitación de la solución, la cual aumenta el transporte de oxígeno disuelto. En cuanto a la temperatura, aumenta inicialmente la velocidad de corrosión, pero disminuye la solubilidad del oxígeno disuelto alrededor de una temperatura de 80°C. Los solutos disueltos también disminuyen la solubilidad del oxígeno disuelto y consecuentemente la velocidad de corrosión.

Las diferencias en el transporte del oxígeno disuelto crean celdas de aireación diferenciales, las cuales resultan en una corrosión localizada de las superficies del hierro o el acero a temperatura ambiente<sup>15</sup>.

### **2.6.3 Cloruro de sodio**

La presencia de NaCl en la solución incrementa inicialmente la velocidad de corrosión debido al aumento de la conductividad del electrolito. Una baja

conductividad permite ánodos y cátodos espaciados cercanamente, y los productos de la reacción anódica tienden a limitar la reducción catódica de oxígeno. Altas conductividades permiten una polarización más baja con corrientes de corrosión más altas entre los ánodos y cátodos adyacentes. Sin embargo, las sales disueltas disminuyen la solubilidad del oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión decrece cuando el porcentaje de ésta es mayor al 3%<sup>15</sup>.

### **3 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

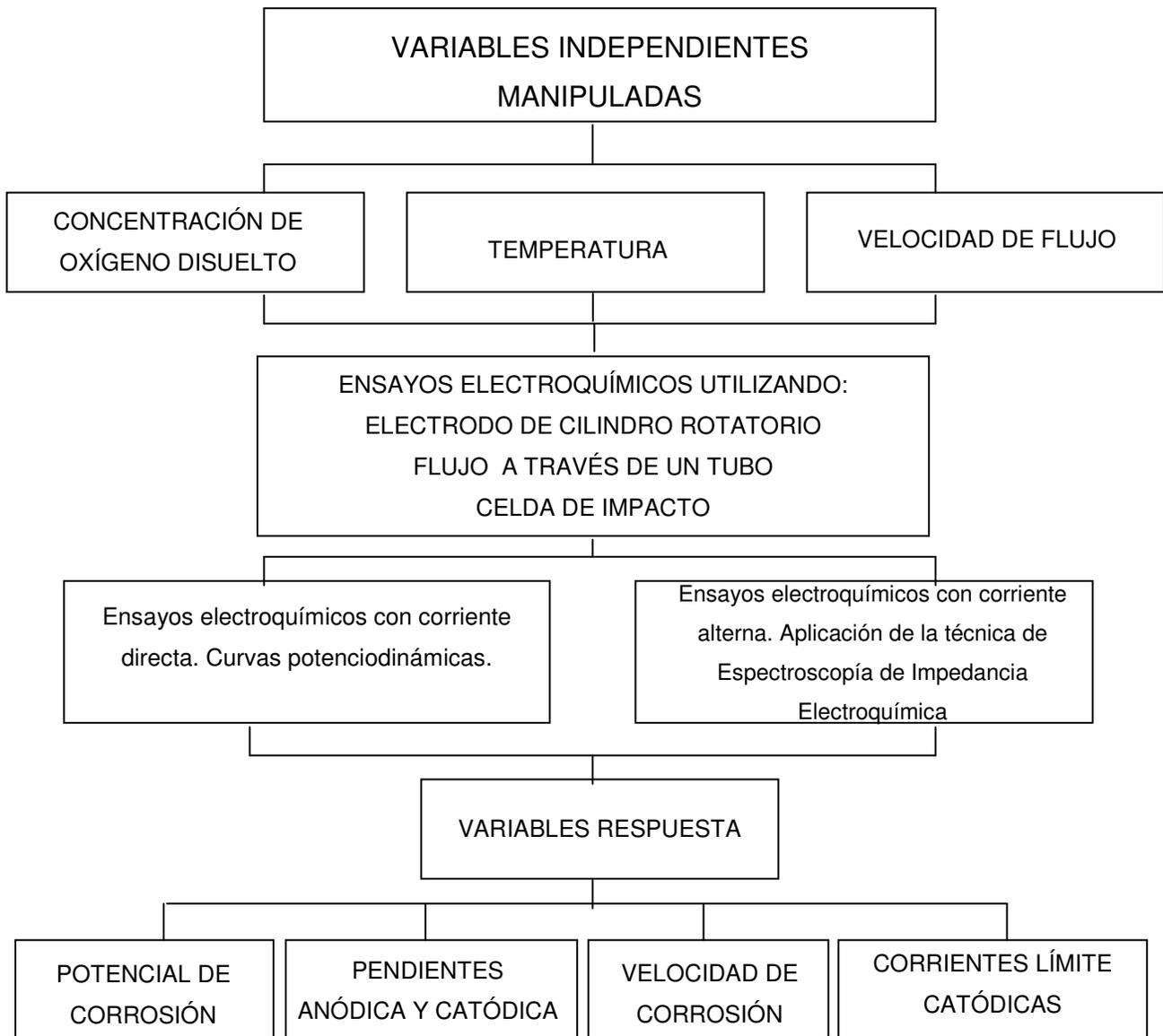
En el presente capítulo se explica la metodología empleada para la realización de los experimentos electroquímicos. Esta fase experimental se dividió en dos etapas; la primera correspondió a las pruebas realizadas con el electrodo de cilindro rotatorio, las cuales se llevaron a cabo en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander y la segunda etapa comprendió los ensayos en el circuito de flujo hidrodinámico, "loop" para las celdas de impacto y flujo a través de un tubo en los laboratorios de tecnología de materiales del Instituto Colombiano del Petróleo, ICP.

#### **3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

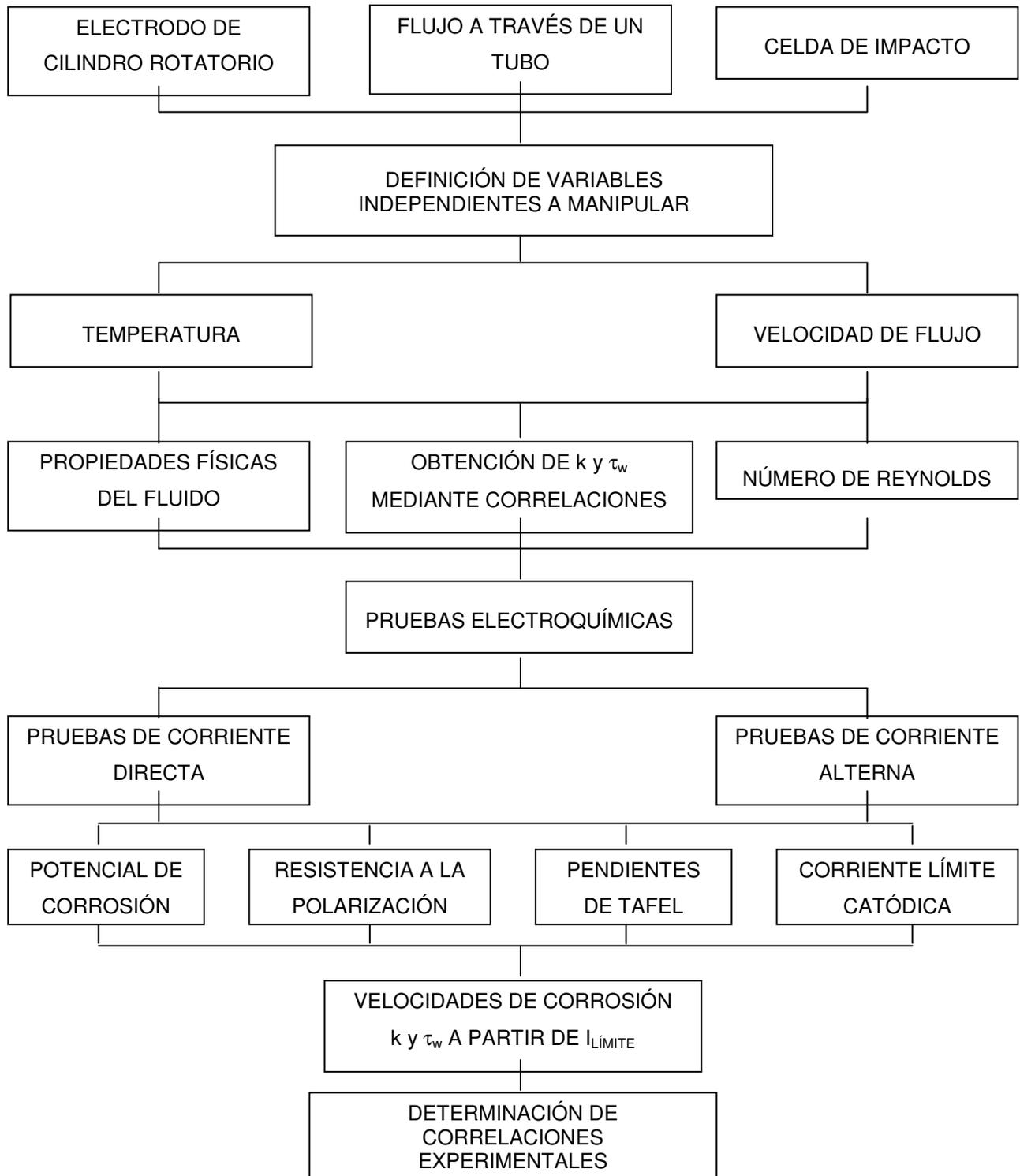
El sistema acero al carbono AISI 1020-oxígeno-agua y cloruro de sodio, está comúnmente presente en corrientes de procesos industriales, de refinería y petroquímica, por lo tanto se manipularon variables como la temperatura y velocidad del fluido, lo cual permitió reflejar las condiciones que presentan estas corrientes en planta. La concentración de oxígeno que se trabajó en condiciones de saturación, por ser función de la temperatura varió de acuerdo a la condición experimental. Para conocer la concentración de saturación se realizaron pruebas preliminares a cada una de las temperaturas evaluadas, monitoreando además la variación del pH.

En el siguiente diagrama se presentan las variables experimentales manejadas en la investigación y en la Figura 3 se presenta la metodología seguida en el laboratorio para llevar a cabo la experimentación con las tres geometrías.

**Figura 2.** Variables experimentales



**Figura 3.** Metodología realizada en el laboratorio para la experimentación con cada una de las geometrías estudiadas.

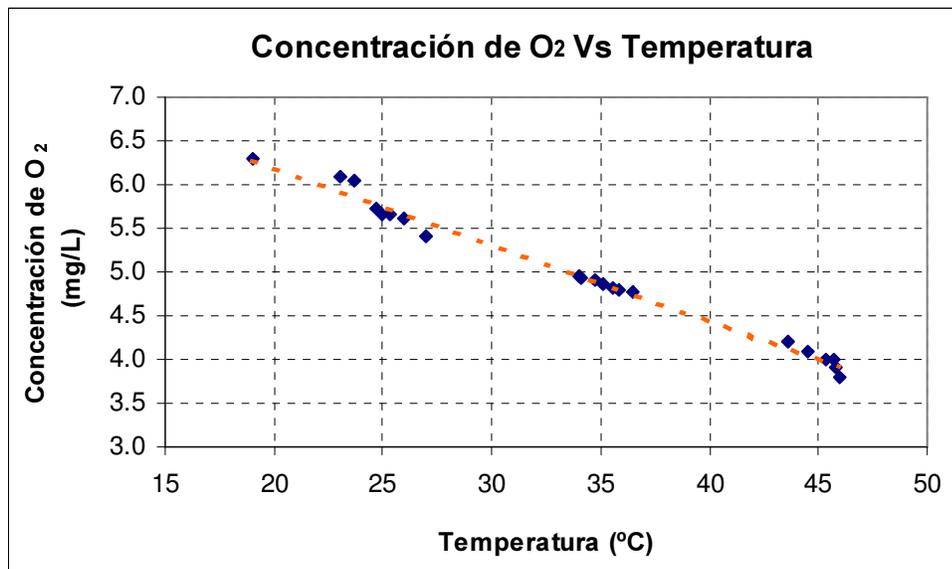


### 3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Con el fin de evaluar la influencia de variables físicas en el electrolito a estudiar, se evaluó el efecto de la temperatura en la concentración de oxígeno disuelto y en el pH de la solución.

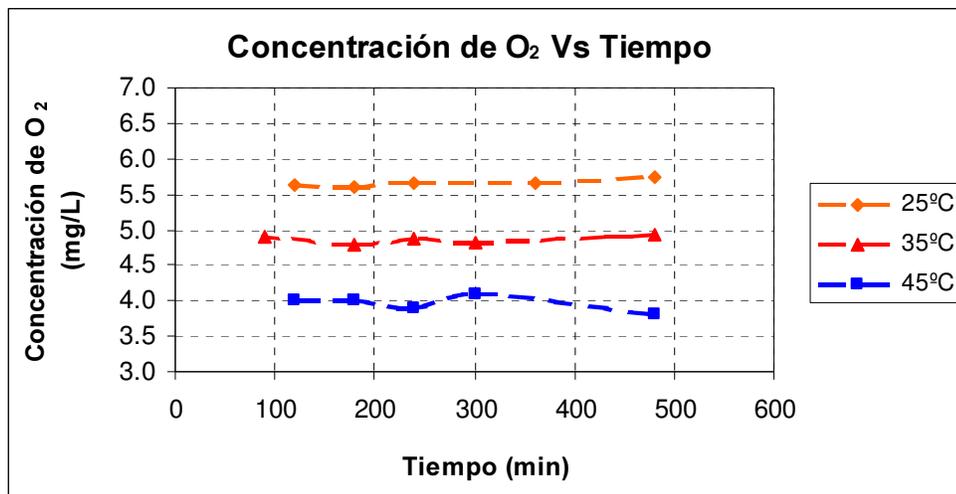
El efecto de la temperatura sobre la concentración de oxígeno disuelto en una solución acuosa al 3% de NaCl fue el esperado y es claramente observado en la Figura 4, en donde al aumentar la temperatura disminuye la concentración de oxígeno disuelto en la solución. Para garantizar que la concentración de oxígeno disuelto permaneciera constante durante toda la prueba, se saturó con aire durante 120 minutos y se mantuvo el burbujeo durante toda la prueba.

**Figura 4.** Efecto de la temperatura sobre la concentración de oxígeno disuelto en una solución al 3% de cloruro de sodio



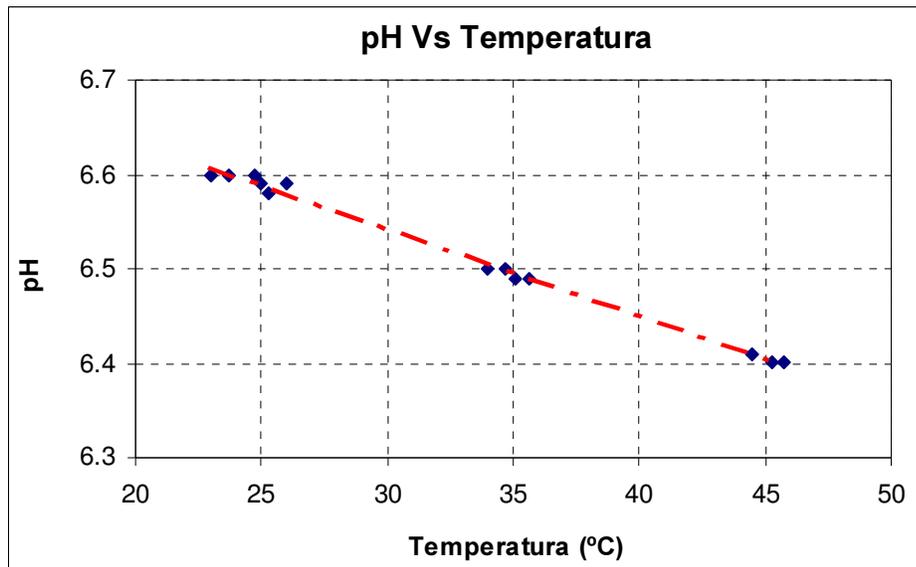
Con el fin de garantizar estabilidad y precisión en la medición de la concentración de oxígeno en la solución a diferentes temperaturas durante las pruebas, se realizaron perfiles de concentración contra tiempo. Para ello, se saturó con aire la solución de NaCl al 3% y las mediciones se efectuaron con un sensor de oxígeno disuelto del tipo Handylab OX12 marca SCHOOT. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos.

**Figura 5.** Perfil de concentración de oxígeno disuelto contra tiempo para una solución al 3% de cloruro de sodio a 25°, 35° y 45°C



Para determinar el comportamiento del pH en la solución con la temperatura, se realizaron mediciones de esta variable, las cuales se presentan en la Figura 6.

**Figura 6.** Efecto de la temperatura sobre el pH para una solución acuosa al 3% de cloruro de sodio



Como se observa en la Figura 6, al aumentar la temperatura el valor del pH del sistema disminuye levemente, esta situación corresponde a la reacción de reducción del oxígeno en medio neutro o alcalino, ecuación (14), donde el oxígeno al reaccionar con el agua pasa a formar iones oxhidrilos. Como se observó en la Figura 4, al aumentar la temperatura se reduce la cantidad de oxígeno disuelto en la solución, por lo tanto una menor cantidad de iones oxhidrilo se obtendrán por la reacción de reducción del oxígeno, lo cual se ve reflejado en la disminución del pH.

### 3.3 COMPOSICIÓN DEL MATERIAL METÁLICO UTILIZADO COMO ELECTRODO DE TRABAJO

La caracterización del material metálico, un acero AISI SAE 1020, consistió en la determinación experimental de la composición química y análisis metalográfico, los cuales fueron realizados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo.

#### 3.3.1 Composición Química

La composición química de la muestra se determinó utilizando la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica, EEO. La Tabla 4 presenta la composición química promedio de la muestra analizada y la especificación del acero AISI SAE 1020 de acuerdo con la norma ASTM E-1019<sup>16</sup> de 2000.

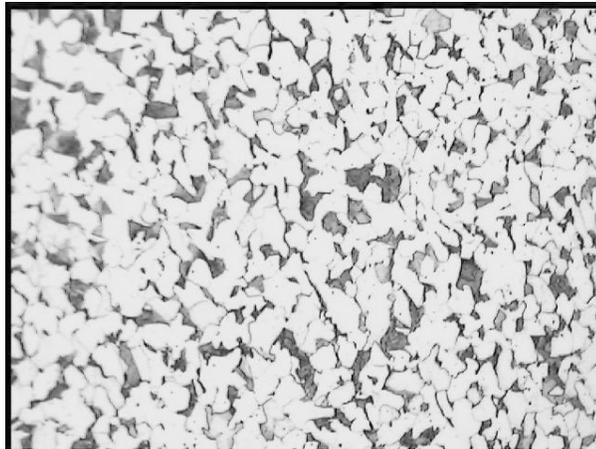
**Tabla 4.** Resultado de composición química de la muestra

Elementos	Muestra (%)	AISI SAE 1020 (%)
Fe	98,47	
C	0,211	0,18 - 0,23
Mn	0,595	0,30 - 0,60
P	0,006	0,40 máx.
S	0,009	0,50 máx.
Si	0,197	
Cu	0,142	
Ni	0,103	
Cr	0,154	
V	0,015	
Mo	0,046	
Ti	0,001	
As	0,006	
Al	0,000	
Nb	0,007	
Zr	0,002	
Co	0,012	
Sn	0,018	

### 3.3.2 Análisis Metalográfico

Del análisis metalográfico se concluye que la muestra presenta una microestructura uniforme sobre toda la sección transversal, compuesta por granos equiaxiales de perlita y ferrita, con un tamaño de grano ferrítico ASTM > 8 de acuerdo con la norma ASTM E-112<sup>45</sup>. Esta microestructura es normal para un acero al carbono en estado normalizado. En la siguiente figura se presenta un esquema de la microestructura.

**Figura 7.** Microestructura del acero al carbono AISI SAE 1020, aumento 200X. Ataque con Nital al 2%.



## 3.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS HIDRODINÁMICOS

### 3.4.1 Descripción y operación del electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

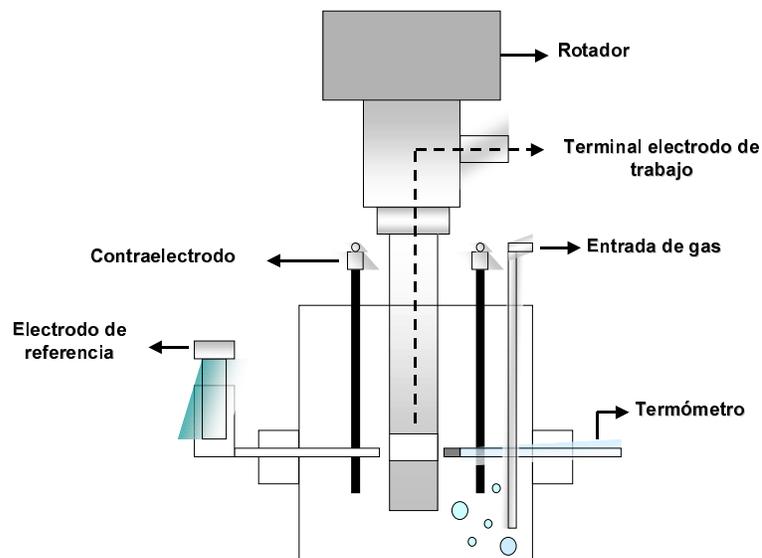
El ECR suministra velocidades de rotación en el rango de 0 - 10000 rpm. La celda de ensayo tiene un volumen de 1L con huecos laterales y posteriores para ubicar el electrodo de referencia (en los experimentos se trabajó con

electrodo de calomel saturado, SCE), electrodos auxiliares de grafito, termómetro, medidores de pH, oxígeno disuelto y entrada de gases.

El electrodo de trabajo era un cilindro de 1,2 cm de diámetro por 0,8 cm de longitud, con un área expuesta de 3 cm<sup>2</sup>. La conexión eléctrica para las medidas electroquímicas se hizo mediante dos escobillas de grafito localizadas en la parte superior del eje de rotación.

Los electrodos de grafito utilizados fueron dos, ubicados simétricamente alrededor del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia externo fue calomel saturado (SCE), con conexión a la celda mediante un tubo capilar conocido como Luggin. La temperatura se monitoreó mediante un termómetro inmerso en el fluido de prueba y se mantuvo en un rango de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . En la siguiente figura se ilustra el montaje de la celda.

**Figura 8.** Montaje Electrodo de Cilindro Rotatorio

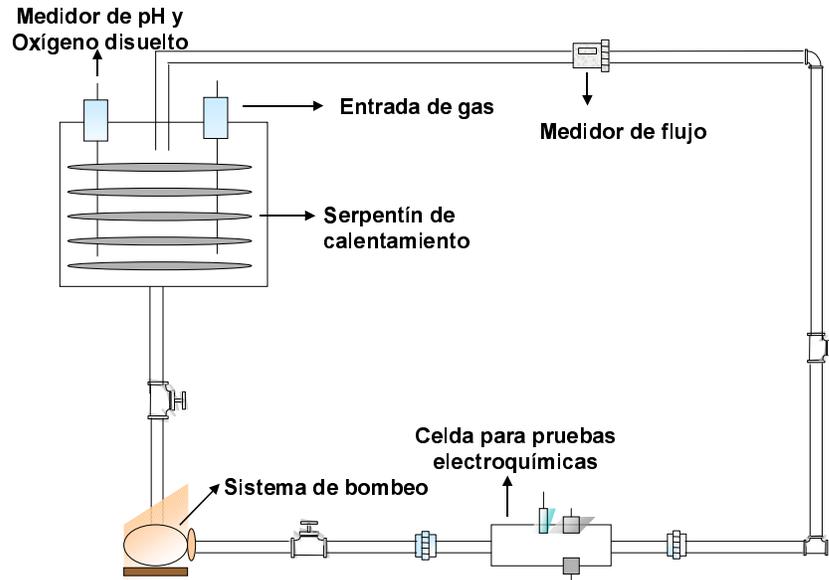


### 3.4.2 Descripción y operación del flujo a través de un tubo

La hidrodinámica y corrosión del sistema se estudió en una sección de ensayo de flujo circular de 2,54 cm de diámetro interno. La celda de ensayo se construyó en acrílico con huecos para ubicar el electrodo de referencia (SCE), el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar de acero inoxidable 316. En la figura se muestra el sistema de flujo utilizado para la realización de los experimentos. El tanque con capacidad para almacenar 50 L de solución, tenía facilidades para manejar la entrada y salida de gases, así como para la medición de pH, oxígeno disuelto, temperatura, la cual se controló mediante el uso de un baño termostataado que iba conectado a un serpentín de calentamiento. La velocidad volumétrica de flujo se registró en un medidor de flujo localizado delante de la celda para impedir la perturbación del flujo y se controló manualmente a través de válvulas de bola colocadas estratégicamente con este fin. La bomba centrífuga utilizada se seleccionó con una capacidad de 25 g.p.m. La celda se ubicó en forma tal que se mantuviera una longitud equivalente, anterior a la celda que asegurara el perfil de flujo deseado.

Se utilizaron discos maquinados en acero al carbono AISI 1020 como electrodo de trabajo y en acero inoxidable 316 como electrodo auxiliar cada uno de 1,3 cm de espesor, montados como una parte integral de la pared de la tubería, usados para hacer mediciones electroquímicas. El área expuesta fue de 1,25 cm<sup>2</sup>. El puente salino se conectó a la celda mediante un tapón de madera poroso de 0,3 cm de diámetro. En la Figura 9 se presenta un esquema del circuito de flujo utilizado para la realización de los experimentos.

**Figura 9.** Esquema circuito de flujo hidrodinámico "loop" para pruebas de flujo a través de un tubo.

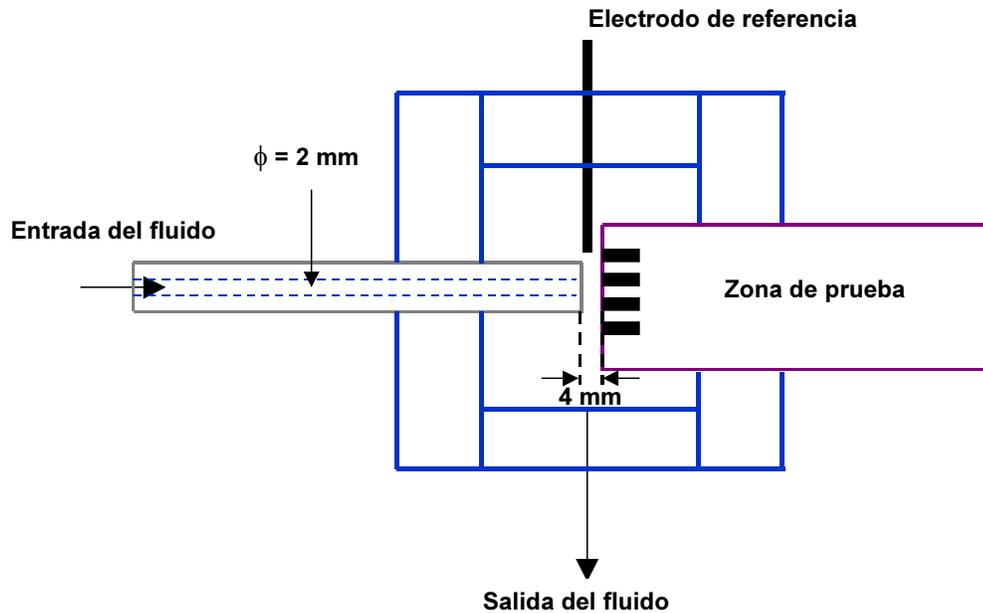


### 3.4.3 Descripción y operación de la celda de impacto (Jet Impingement)

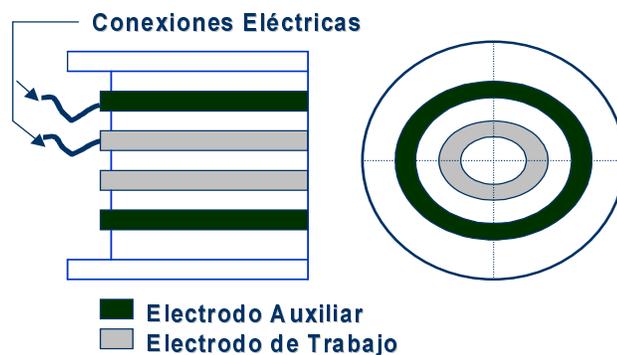
El arreglo general de la celda de impacto se muestra en la siguiente figura. El fluido se produce por un cilindro fabricado en teflón de 1,3 cm de diámetro con un hueco maquinado en el centro de 0,2 cm de diámetro. La longitud del cilindro (9,0 cm) se diseñó para asegurar la estabilización del flujo antes de salir y producir un fluido estable en la superficie de ensayo.

La celda incide en el centro de la superficie plana de la muestra de ensayo, la cual consistió de dos anillos concéntricos de 0,5 cm de espesor separados una distancia de 0,2 cm, los cuales estaban empotrados en un portaelectrodo construido en teflón. En la figura 11 se presenta un esquema de la disposición de los anillos.

**Figura 10.** Diagrama de la celda de impacto (Jet Impingement)



**Figura 11.** Sección transversal y arreglo de los electrodos de prueba para la celda de impacto.



Como se muestra en la figura anterior, el electrodo de trabajo consistió en un anillo maquinado en acero al carbono AISI1020 y el electrodo auxiliar en acero inoxidable 316. El electrodo de trabajo se ubicó en la Región B (Pared del jet), en las posiciones radiales  $r/r_o = 2$  y  $r/r_o = 3$ . Este arreglo resultó en

áreas expuestas de  $0,51 \text{ cm}^2$  para el anillo ubicado en la posición radial  $r/r_o = 2$  y  $0,67 \text{ cm}^2$  en la posición radial  $r/r_o = 3$ .

#### **3.4.4 Procedimiento experimental**

El material de ensayo usado para los experimentos de corrosión fue acero al carbono AISI 1020. Las superficies expuestas de todas las muestras de ensayo se pulieron con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, (lijas 240, 320, 400 y 600), se desengrasaron con etanol y acetona, enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire caliente seco, de acuerdo con la norma ASTM G1<sup>17</sup> inmediatamente antes de cada prueba.

La solución de ensayo para todos los experimentos fue una solución acuosa al 3% de NaCl saturada con aire. El rango de temperatura de estudio fue entre 25 y 45°C, evaluando una condición intermedia a 35°C. Con estas temperaturas se quiso reflejar algunas condiciones operacionales de planta, donde era importante tener en cuenta los límites de operación y precisión de los equipos de medición de oxígeno disuelto disponibles en el laboratorio. Las velocidades de flujo en el electrodo de cilindro rotatorio y flujo a través de un tubo comprendieron 3 niveles y en la celda de impacto se manejaron 2 niveles, los cuales fueron elegidos dentro de los rangos de trabajo para el número de Reynolds que permitieran la validación de las respectivas correlaciones. La concentración de oxígeno disuelto y pH se monitorearon mediante un medidor portátil y la concentración de Fe disuelto mediante un espectrofotómetro marca Hach. Los valores de concentración obtenidos y las condiciones de prueba se resumen en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Condiciones de prueba para las diferentes geometrías

	<b>Cilindro Rotatorio</b>	<b>Flujo a través de un tubo</b>	<b>Celda de impacto</b>
Solución de ensayo	3% NaCl	3% NaCl	3% NaCl
Temperatura	25 - 35 - 45°C	25 - 35 - 45°C	25 - 35 - 45°C
Oxígeno disuelto	5,8 - 4,9 - 4,1 ppm	5,6 - 4,9 - 4,2 ppm	5,6 - 4,9 - 4,2 ppm
pH	Neutro	Neutro	Neutro
Fe disuelto	10 ppm	2 ppm	3 ppm
Velocidad	0 - 500 - 1250 - 2000 rpm	0,4 - 0,98 - 1,54 m/s	1,33 - 2,92 m/s

Una vez se tenía preparada la solución y el material de ensayo, se realizaba el montaje de la celda respectiva (ECR, celda de impacto, celda de flujo a través de un tubo), se monitoreaba la concentración de oxígeno disuelto y el pH de la solución y se daba inicio a las pruebas electroquímicas. En primer lugar se monitoreó la estabilidad del potencial de corrosión corriendo una prueba de  $E_{corr}$  vs Tiempo, esta prueba se realizaba durante el tiempo que fuese necesario hasta que se alcanzara la estabilidad, que fue asumida bajo condiciones en las que el potencial presentaba una variación inferior a 0.2 mV/min. Alcanzada la estabilidad en el potencial de corrosión se seguía una rutina de pruebas electroquímicas así:

1. Resistencia a la Polarización Lineal
2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
3. Resistencia a la Polarización Lineal
4. Curva de Tafel

Los resultados de estas pruebas se presentan en el siguiente capítulo.

Las pruebas electroquímicas realizadas correspondieron a pruebas de corriente directa y corriente alterna. Las pruebas de corriente directa comprendieron medidas de resistencia a la polarización lineal y curvas de Tafel para determinar las velocidades de corrosión.

**Resistencia a la Polarización.** Esta técnica electroquímica de corriente directa, permite determinar la resistencia a la transferencia de carga que presenta una superficie metálica en la solución de prueba<sup>15</sup>. El electrodo de trabajo es perturbado por un pequeño potencial cerca al potencial de equilibrio, midiendo posteriormente la respuesta en corriente. La relación potencial / corriente determina la resistencia a la polarización, donde la velocidad de corrosión será inversamente proporcional a esta resistencia.

Los parámetros utilizados en esta técnica se presentan a continuación:

**Tabla 6.** Parámetros para la prueba de resistencia a la polarización

<b>Potencial inicial (mV)</b>	- 20 vs. E <sub>corr</sub>
<b>Potencial final (mV)</b>	+ 20 vs. E <sub>corr</sub>
<b>Velocidad de barrido (mV/s)</b>	0,166
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	7,86
<b>Peso Equivalente (g)</b>	27,92

**Curvas Tafel.** Esta técnica electroquímica, de corriente directa, permite determinar las pendientes anódicas ( $\beta_a$ ) y catódicas ( $\beta_c$ ) de Stern – Geary que se involucrarán, en conjunto con la resistencia a la polarización, en la ecuación de Faraday para calcular la velocidad de corrosión.

La densidad de corriente ( $i_{CORR}$ ) para el cálculo de la velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la constante de Stern Geary ( $B$ ) como sigue:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad B = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (16)$$

Donde:  $\beta_a$  = Pendiente de la reacción anódica de Tafel

$\beta_c$  = Pendiente de la reacción catódica de Tafel

Se usa la ecuación de Faraday para convertir la densidad de corriente a velocidad de corrosión con la siguiente fórmula<sup>18</sup>:

$$CR = 0.1288 * \frac{i_{CORR}}{\rho} * EW \quad (17)$$

Donde:  $CR$  = Velocidad de corrosión, mpy

$EW$  = Peso equivalente del electrodo de trabajo

$\rho$  = Densidad del electrodo de trabajo, g/cm<sup>3</sup>

$i_{CORR}$  = Densidad de corriente de corrosión,  $\mu A/cm^2$

Los parámetros utilizados en esta técnica se presentan a continuación:

**Tabla 7.** Parámetros para la prueba de Tafel

<b>Potencial inicial (mV)</b>	- 250 vs. E <sub>corr</sub>
<b>Potencial final (mV)</b>	+ 250 vs. E <sub>corr</sub>
<b>Velocidad de barrido (mV/s)</b>	0,166
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	7,86
<b>Peso Equivalente (g)</b>	27,92

Las pruebas de corriente alterna correspondieron a mediciones de impedancia electroquímica, las cuales se efectuaron usando un potencióstato interfazado con un analizador de respuesta de frecuencia.

**Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.** Esta técnica de corriente alterna, permite modelar las reacciones de corrosión por medio de un circuito eléctrico teórico facilitando la caracterización del proceso corrosivo. El comportamiento de la impedancia de un electrodo puede ser expresado en un gráfico de Nyquist, es decir, un gráfico de la impedancia imaginaria como una función de la impedancia real o en un gráfico de Bode en el cual se grafica el logaritmo de la impedancia frente al logaritmo del ángulo de fase o frente a la frecuencia en Hertz<sup>15</sup>.

Los parámetros utilizados en esta técnica se presentan a continuación:

**Tabla 8.** Parámetros para la prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

<b>Frecuencia inicial (Hz)</b>	10000 - 100000
<b>Frecuencia final (Hz)</b>	0,001
<b>Voltaje AC (mV rms)</b>	10 - 20

### 3.4.5 Equipos

Para la realización de las pruebas electroquímicas en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Corrosión, se utilizaron los siguientes equipos:

- Electrodo de cilindro rotatorio, marca EG&G PARC, modelo 636
- Potenciostato/Galvanostato EG&G Impedance Analyzer, modelo 6310, que utiliza el software M342C para pruebas de corriente directa y M6310 para pruebas de corriente alterna.

En las Figuras 12 y 13 se presentan los equipos utilizados.

Para las pruebas efectuadas en el Instituto Colombiano del Petróleo, los equipos utilizados fueron los siguientes:

- Potenciostato/Galvanostato modelo 273A, marca EG&G Princeton Applied Research con software para pruebas de corriente directa interfaseado con un,
- Analizador de respuesta de frecuencia, modelo 1255 HF, marca Schlumberger para las pruebas de corriente alterna.

En las Figuras 14 y 15 se presentan los equipos utilizados.

**Figura 12.** Electrodo de cilindro rotatorio EG&G modelo 636



**Figura 13.** Potenciostato/Galvanostato EG&G Impedance Analyzer Modelo 6310



Las medidas de oxígeno disuelto fueron hechas por un sensor de  $O_2$  disuelto del tipo Handylab OX12 marca Schoot y un medidor portátil marca Corning. Las mediciones de pH se hicieron con un equipo Methrom 744 y también con el medidor portátil.

La temperatura se registró mediante un termómetro para el montaje del electrodo de cilindro rotatorio y para las pruebas realizadas en el circuito de flujo hidrodinámico el control se efectuó mediante una termocupla inmersa en la solución de ensayo.

**Figura 14.** Potenciostato/Galvanostato EG&G modelo 273A



**Figura 15.** Analizador de respuesta de frecuencia modelo 1255 Schlumberger



## **4 RESULTADOS**

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas para el sistema acero al carbono AISI 1020 en contacto con una solución acuosa de NaCl al 3% en peso.

Los resultados se ordenaron de la siguiente manera: en una primera parte se muestra el efecto de la velocidad del fluido y temperatura en cada una de las geometrías evaluadas (electrodo de cilindro rotatorio, flujo a través de un tubo y celda de impacto), posteriormente se presentan los parámetros electroquímicos para el cálculo de las velocidades de corrosión, y por último los valores de corriente límite electroquímica para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y esfuerzos de corte en la pared, éstos dos últimos resultados se presentarán en el siguiente capítulo.

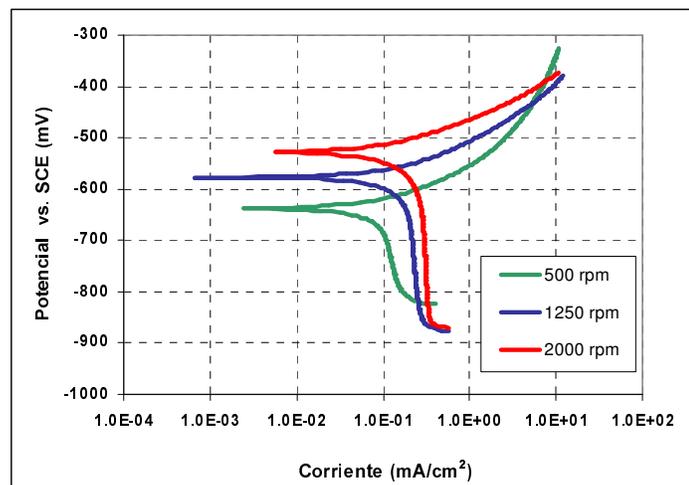
### **4.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD**

En las curvas de Tafel, figuras 16 a la 18 se muestra el efecto de la velocidad de flujo sobre la corriente de difusión límite, para el sistema de estudio a condiciones de aire saturado y a las diferentes temperaturas de operación, para cada una de las geometrías estudiadas.

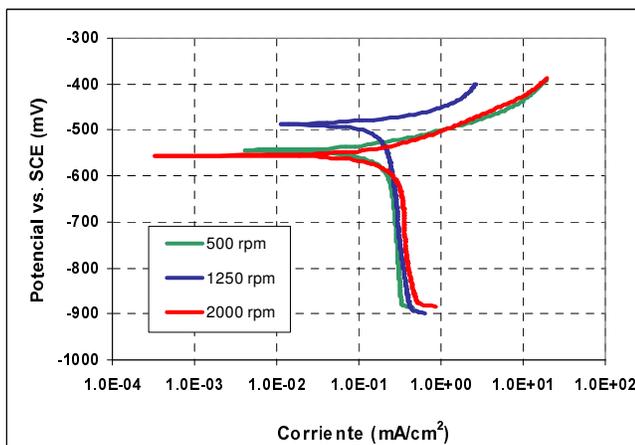
La parte catódica de las curvas representa la reducción del oxígeno en la cual se aprecia la formación de la corriente límite de difusión, y en la parte anódica se presenta el fenómeno de disolución del Fe.

El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, muestra mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad en el sistema.

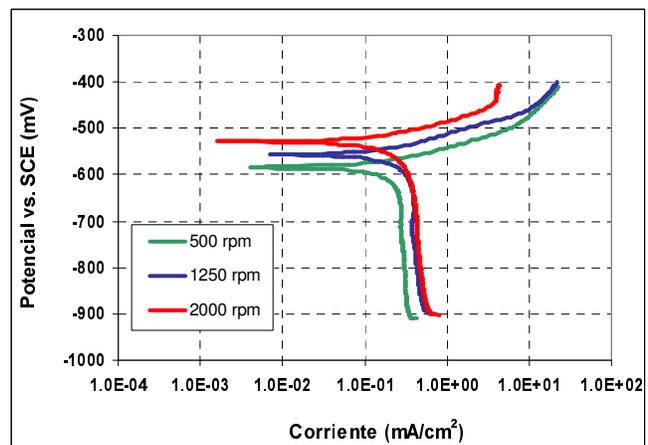
**Figura 16.** Influencia de la velocidad de rotación sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR.



( a ) T = 25 °C

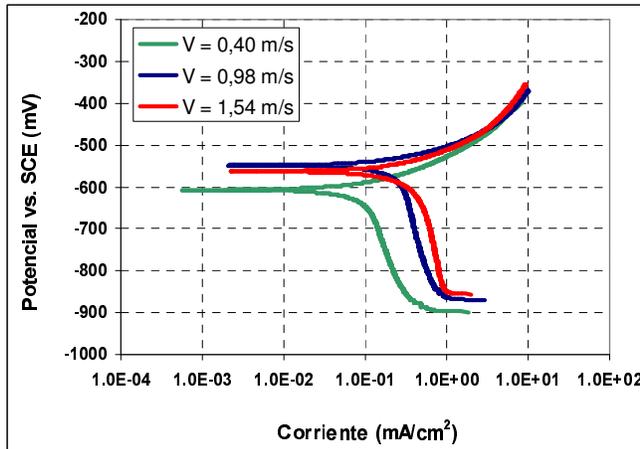


( b ) T = 35 °C

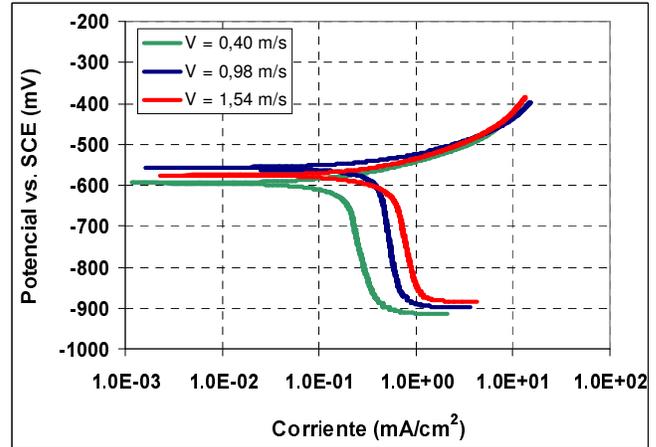


( c ) T = 45 °C

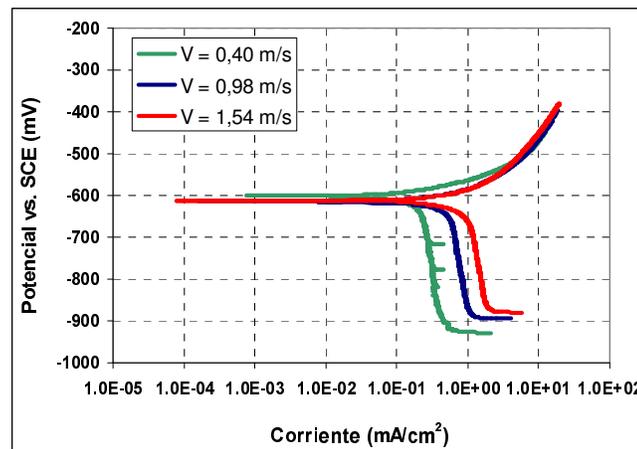
**Figura 17.** Influencia de la velocidad de flujo sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo.



( a )  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$



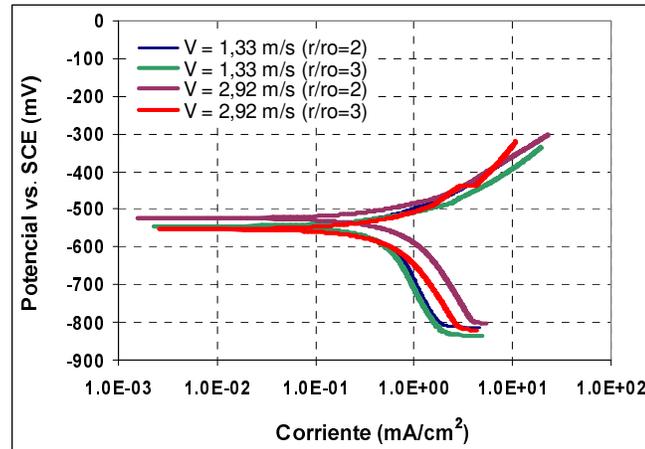
( b )  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$



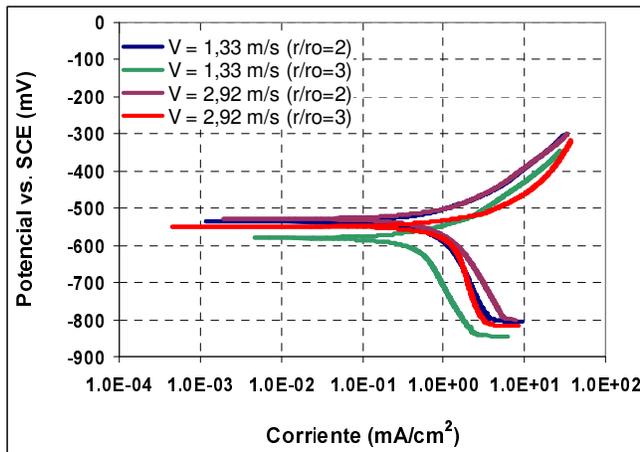
( c )  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

En las siguientes curvas de Tafel correspondientes a la celda de impacto, además del efecto de la velocidad de flujo, se presenta el efecto de la posición radial ( $r/r_0$ ), del electrodo de trabajo en el sistema de prueba.

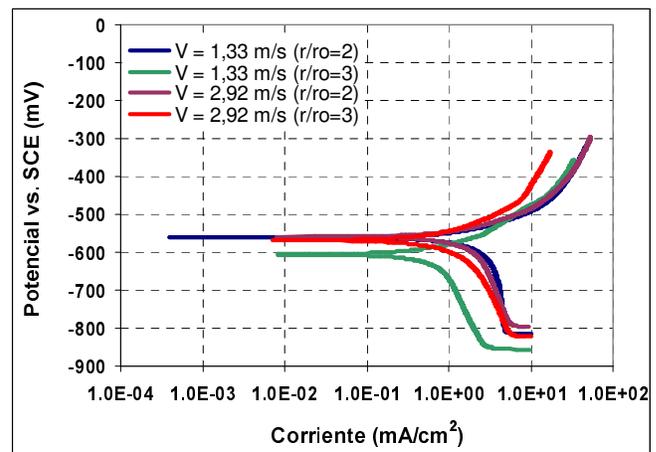
**Figura 18.** Influencia de la velocidad de flujo y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Celda de impacto.



( a ) T = 25 °C



( b ) T = 35 °C

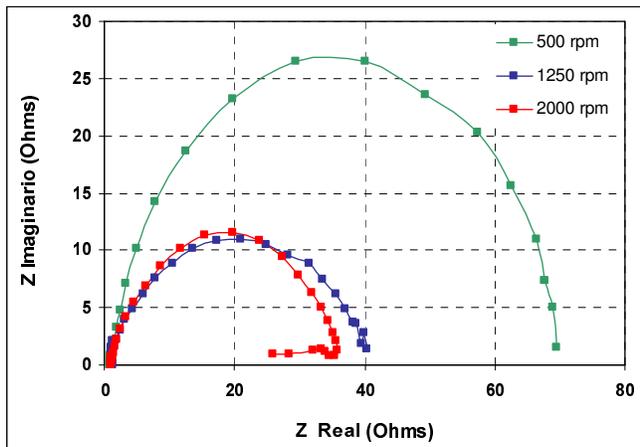


( c ) T = 45 °C

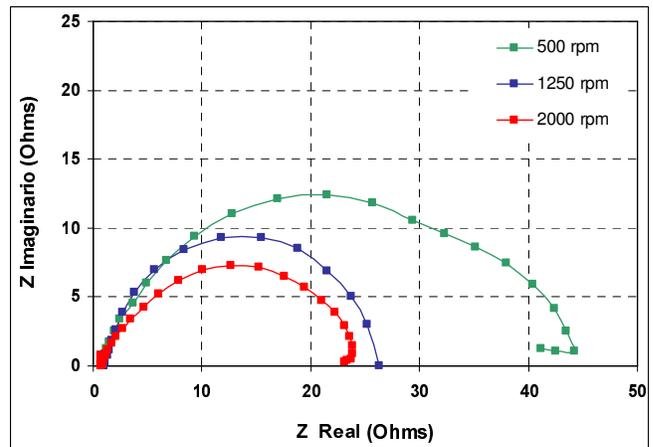
Las figuras 19 a la 21 corresponden a los diagramas de espectroscopía de impedancia electroquímica de Nyquist, los cuales son semicírculos donde la frecuencia aumenta en sentido contrario a las manecillas del reloj y permiten la lectura de las resistencias óhmicas y de polarización. En ellos se muestra el efecto de la velocidad de flujo para el sistema de estudio a condiciones de

aire saturado y a las diferentes temperaturas de operación para cada una de las geometrías estudiadas.

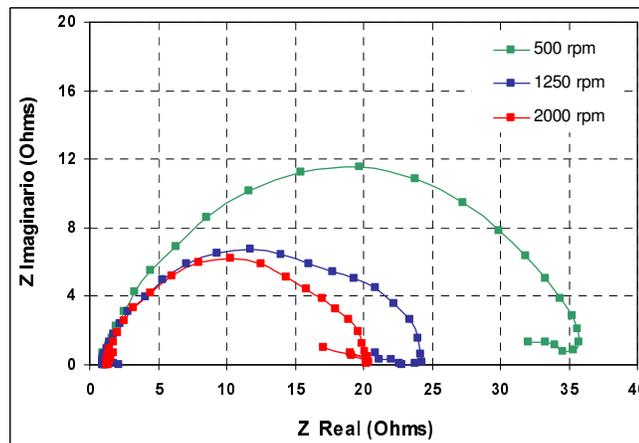
**Figura 19.** Efecto de la velocidad de rotación sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR



( a )  $T = 25^{\circ}\text{C}$

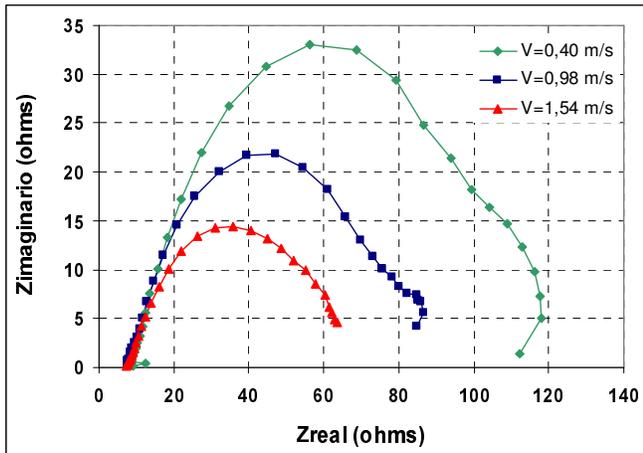


( b )  $T = 35^{\circ}\text{C}$

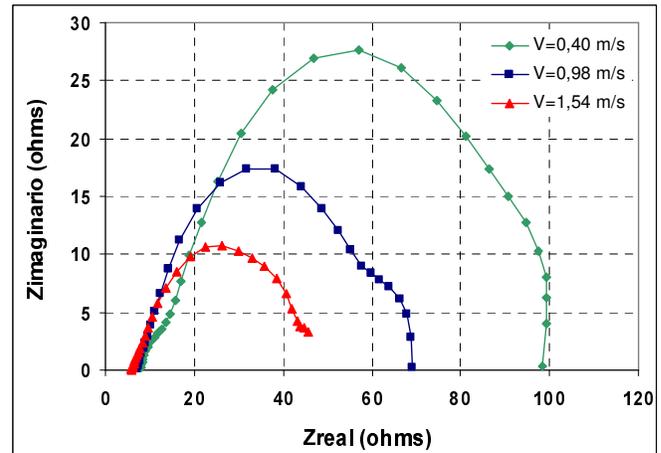


( c )  $T = 45^{\circ}\text{C}$

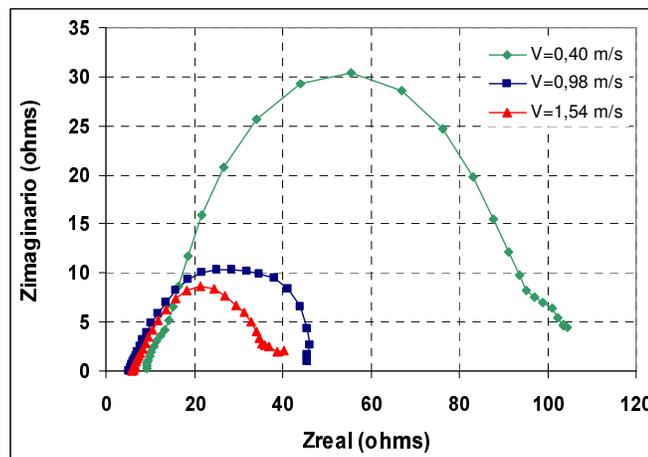
**Figura 20.** Efecto de la velocidad de flujo sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo



( a )  $T = 25^{\circ}\text{C}$



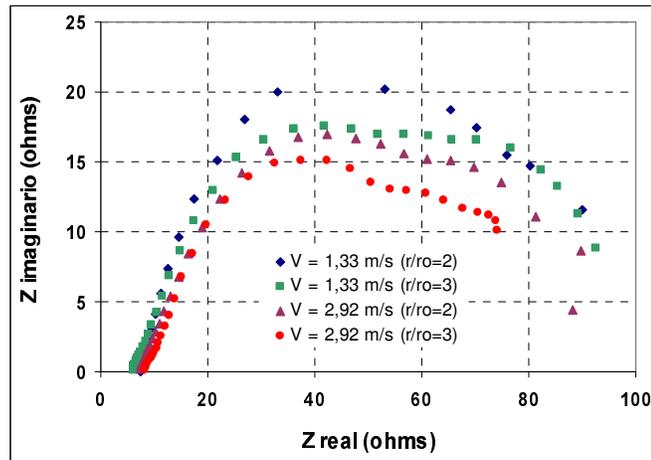
( b )  $T = 35^{\circ}\text{C}$



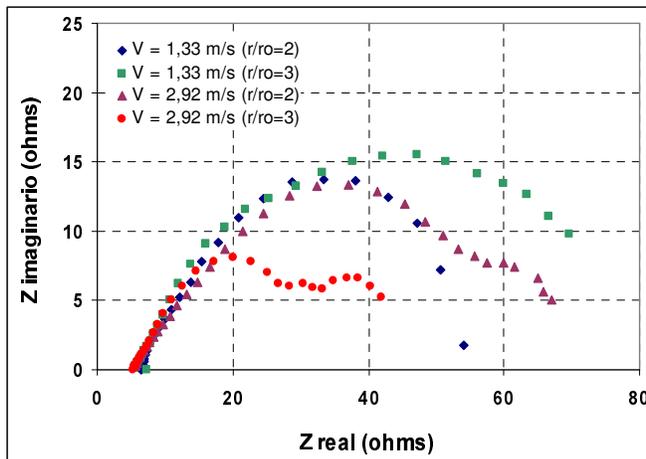
( c )  $T = 35^{\circ}\text{C}$

Igual que en las curvas de Tafel, en los diagramas de impedancia, además del efecto de la velocidad de flujo, se presenta el efecto de la posición radial del electrodo de trabajo en la celda de impacto.

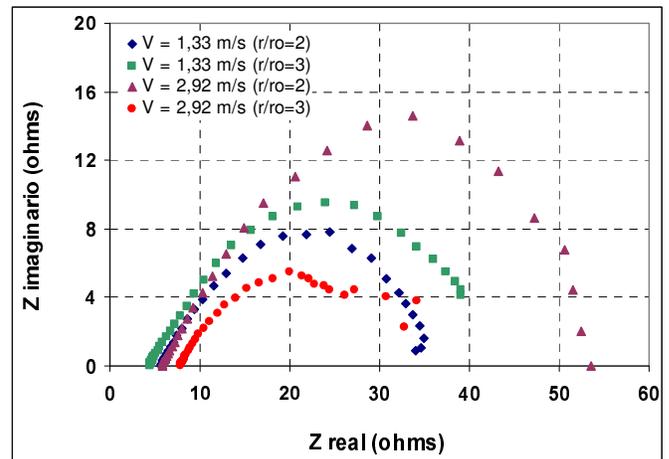
**Figura 21.** Efecto de la velocidad de flujo y posición radial sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Celda de impacto de impacto



( a )  $T = 25^\circ\text{C}$



( b )  $T = 35^\circ\text{C}$



( c )  $T = 45^\circ\text{C}$

## 4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

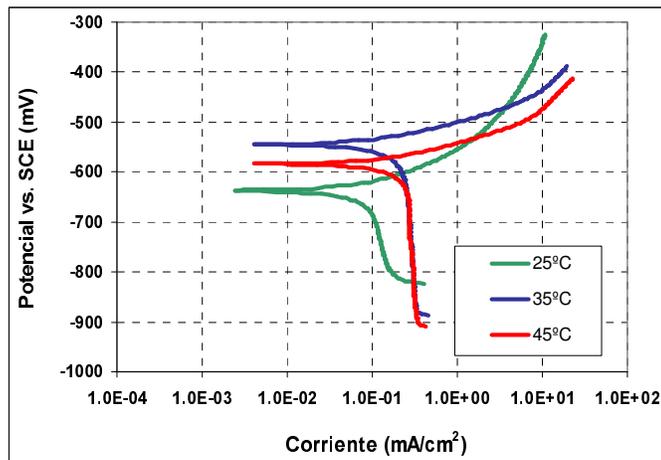
En las curvas de Tafel, figuras 22 a la 24 se muestra el efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión límite para el sistema de estudio, a condiciones de aire saturado y a las diferentes velocidades de flujo.

El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indica mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la temperatura en el sistema.

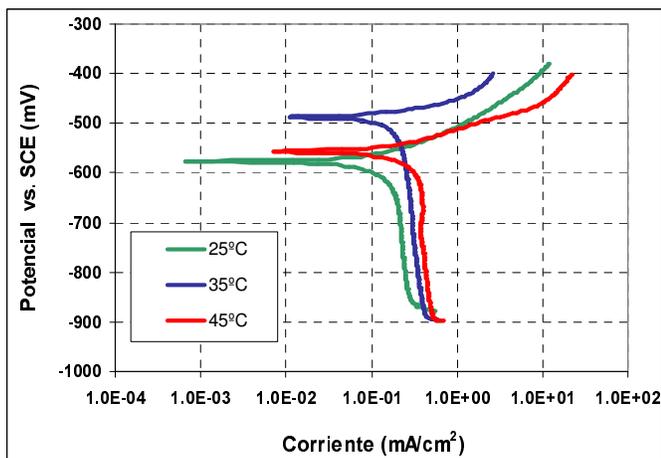
El aumento de la temperatura en un sistema tiene varios efectos<sup>43</sup>, entre ellos:

- a) Incremento en la velocidad de reacción química
- b) Disminución de la solubilidad de los gases en el agua
- c) Disminución de la viscosidad de la solución
- d) Incremento en el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes

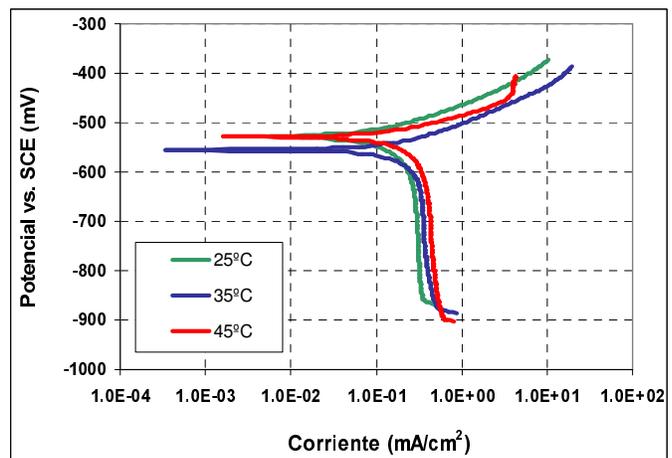
**Figura 22.** Influencia de la temperatura sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - ECR



( a )  $\omega = 500$  rpm



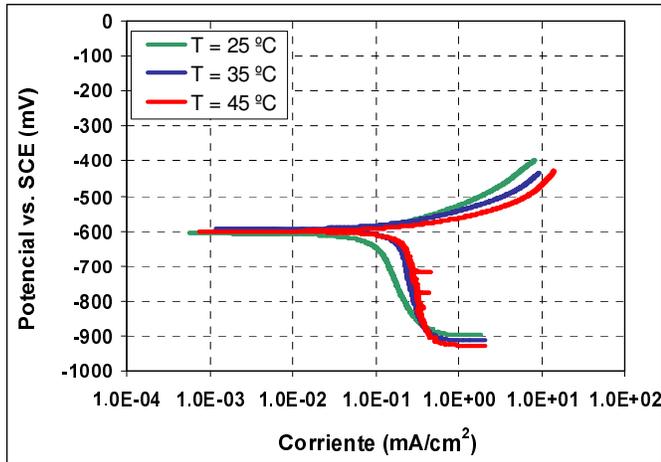
( b )  $\omega = 1250$  rpm



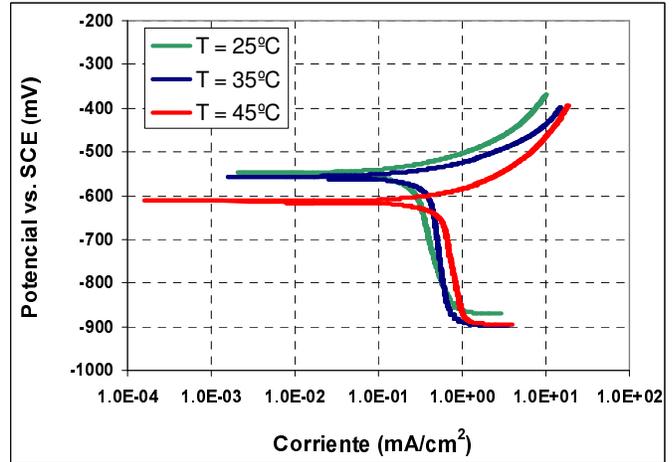
( c )  $\omega = 2000$  rpm

En la Figura 23 se presenta el efecto de la temperatura en las curvas de Tafel para la geometría de flujo a través de un tubo a cada una de las velocidades de flujo,  $V = 0,40 - 0,98 - 1,54$  m/s.

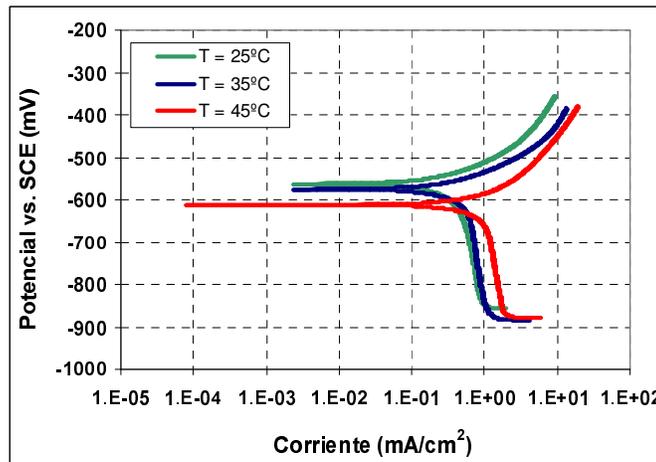
**Figura 23.** Influencia de la temperatura sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo



( a )  $V = 0,40$  m/s



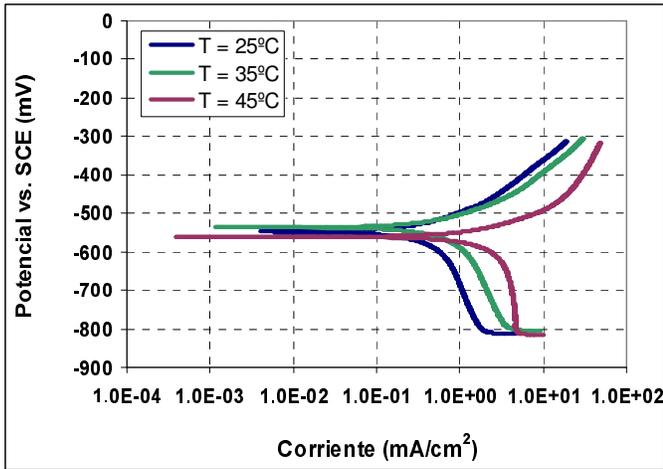
( b )  $V = 0,98$  m/s



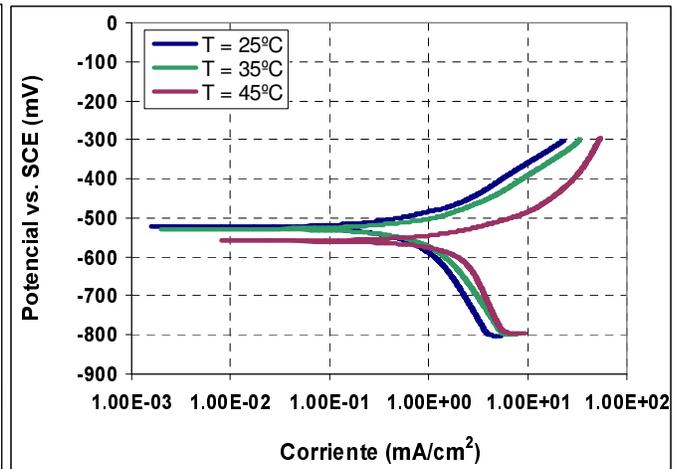
( c )  $V = 1,54$  m/s

En la Figura 24 además de mostrarse el efecto de la temperatura en las curvas de Tafel, también se presenta el efecto de la posición radial ( $r/r_0$ ) para cada una de las velocidades de flujo en la boquilla de la celda de impacto.

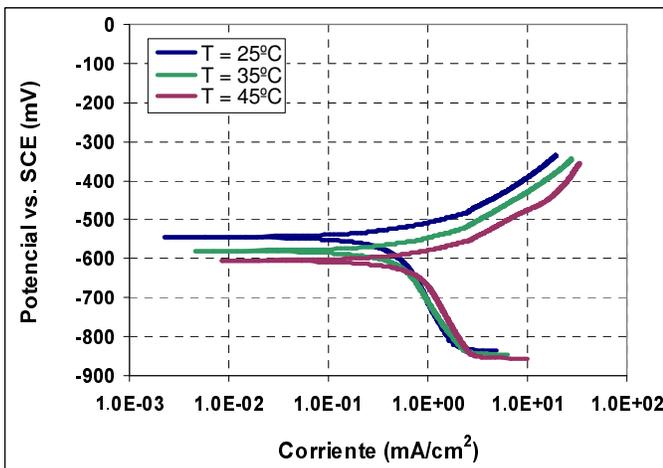
**Figura 24.** Influencia de la temperatura y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Celda de impacto



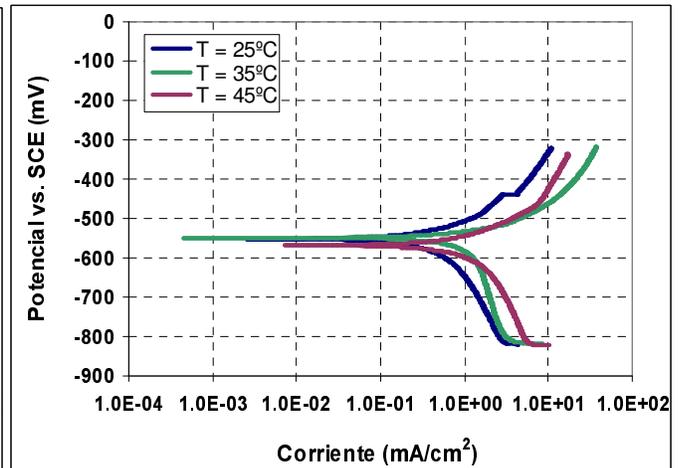
( a )  $V = 1,33 \text{ m/s}$  ,  $r/r_o = 2$



( b )  $V = 2,92 \text{ m/s}$  ,  $r/r_o = 2$



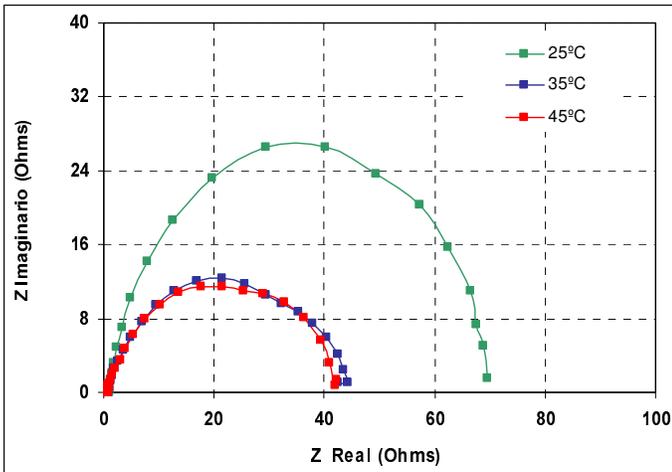
( c )  $V = 1,33 \text{ m/s}$  ,  $r/r_o = 3$



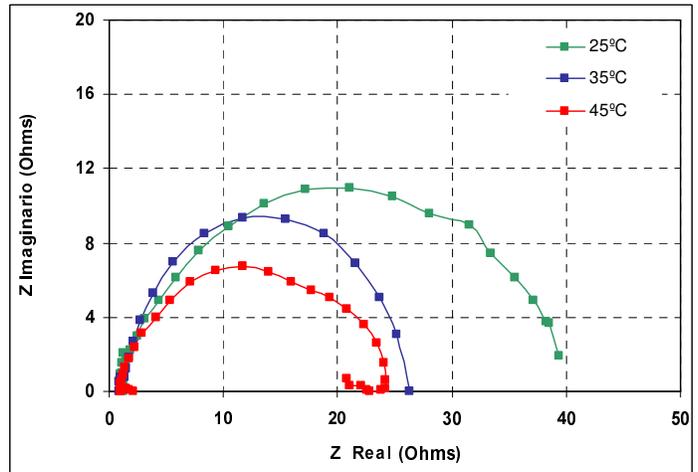
( d )  $V = 2,92 \text{ m/s}$  ,  $r/r_o = 3$

En las figuras 25 a la 27 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica donde se muestra el efecto de la temperatura en el sistema NaCl al 3%, saturado con aire a las diferentes velocidades de flujo y en cada una de las geometrías utilizadas.

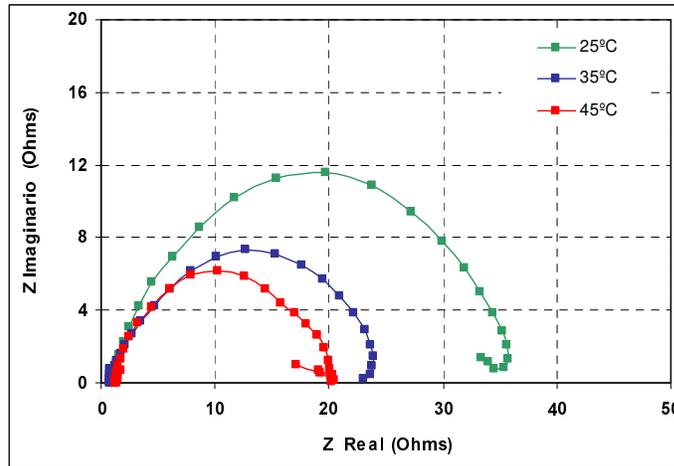
**Figura 25.** Efecto de la temperatura sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - ECR



( a )  $\omega = 500$  rpm

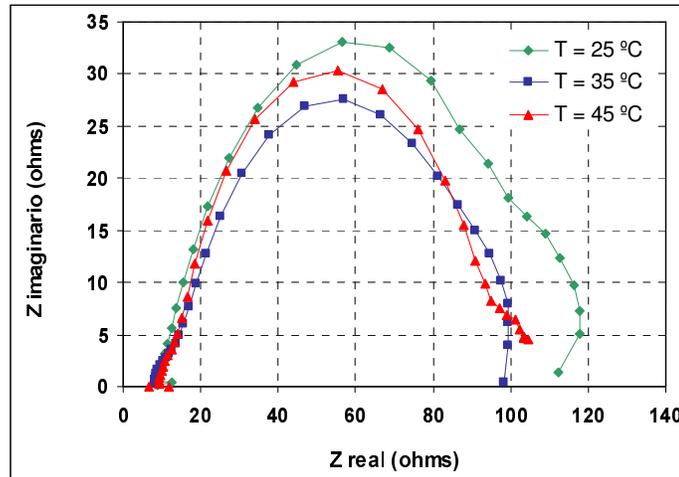


( b )  $\omega = 1250$  rpm

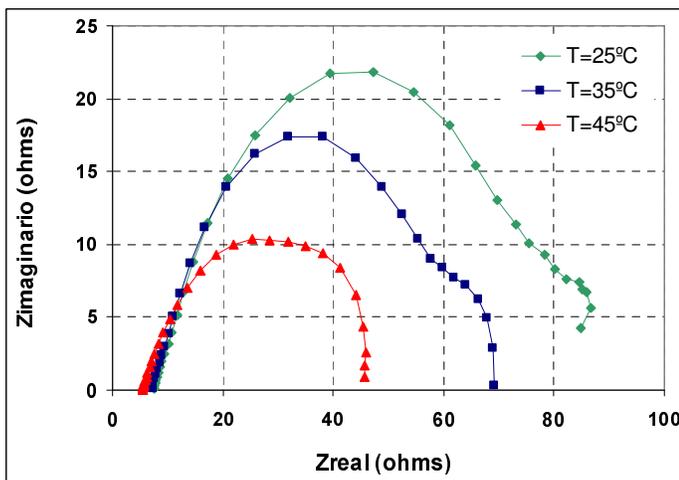


( c )  $\omega = 2000$  rpm

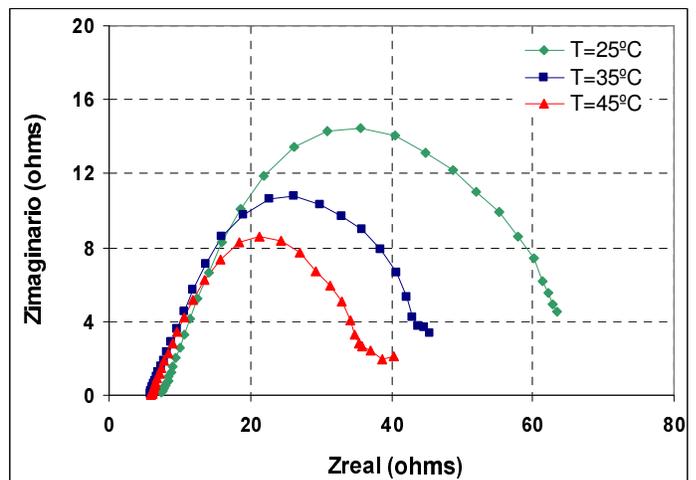
**Figura 26.** Efecto de la temperatura sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3% - Flujo a través de un tubo



( a )  $V = 0,40$  m/s

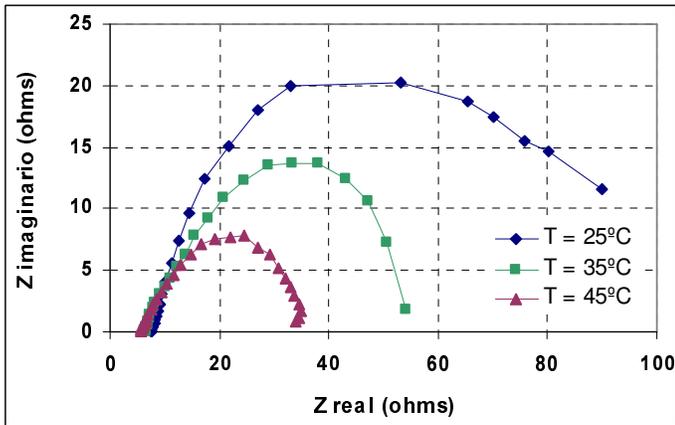


( b )  $V = 0,98$  m/s

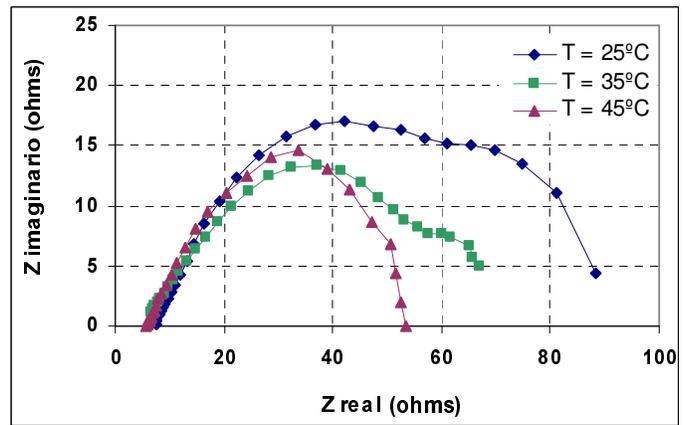


( c )  $V = 1,54$  m/s

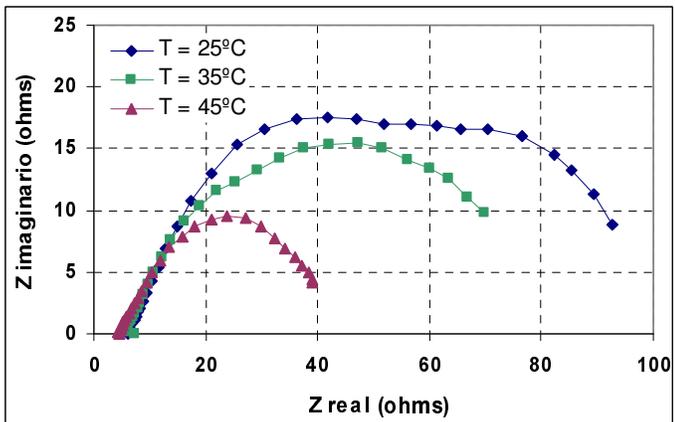
**Figura 27.** Influencia de la temperatura y posición radial sobre el diagrama de impedancia del acero 1020 en contacto con solución de NaCl al 3% - Celda de impacto



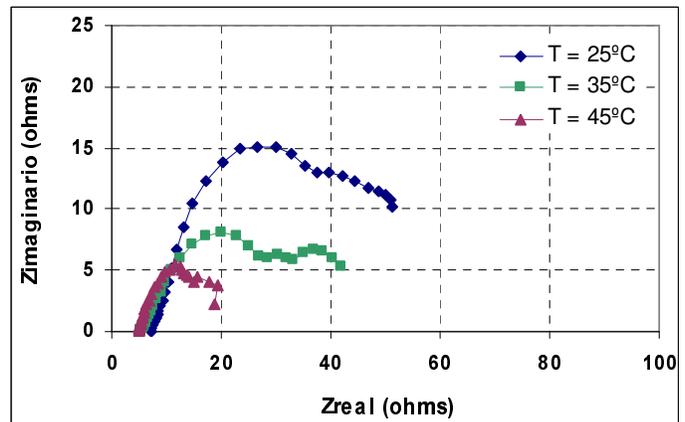
( a )  $V = 1,33 \text{ m/s}$  ( $r/r_o$ ) = 2



( b )  $V = 2,92 \text{ m/s}$  ( $r/r_o$ ) = 2



( c )  $V = 1,33 \text{ m/s}$  ( $r/r_o$ ) = 3

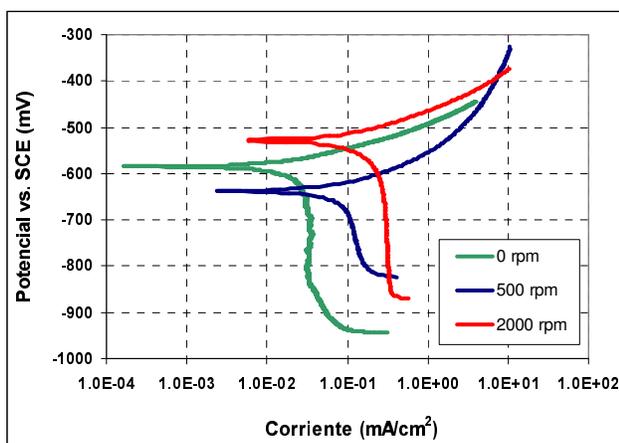


( d )  $V = 2,92 \text{ m/s}$  ( $r/r_o$ ) = 3

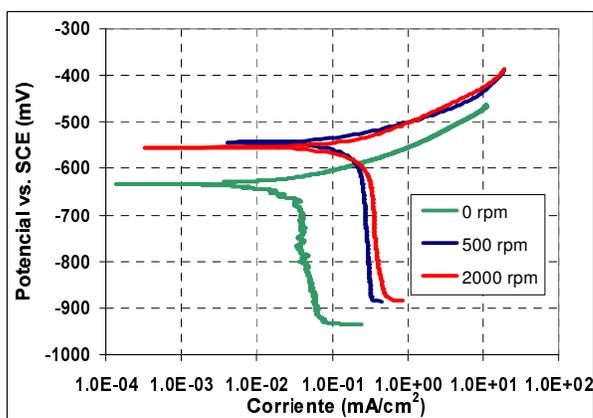
### 4.3 PRUEBAS ESTÁTICAS

Con la finalidad de conocer el comportamiento del sistema sin movimiento o agitación se realizaron pruebas a condiciones estáticas en el electrodo de cilindro rotatorio. A continuación se presentan los resultados obtenidos comparados con las velocidades de rotación de 500 y 2000 rpm en la forma de curvas de Tafel y diagramas de Nyquist.

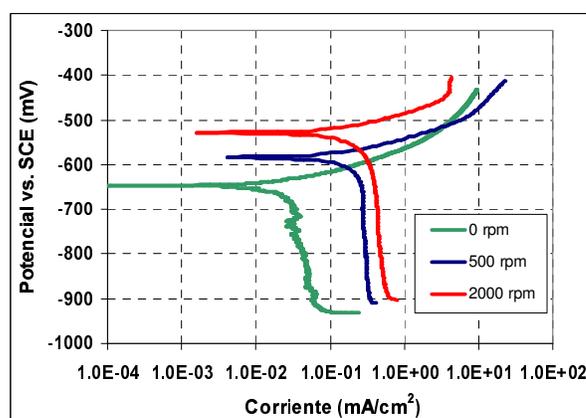
**Figura 28.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, aireada, pH neutro, 25 – 35 - 45°C y diferentes velocidades de rotación.



( a ) T = 25°C



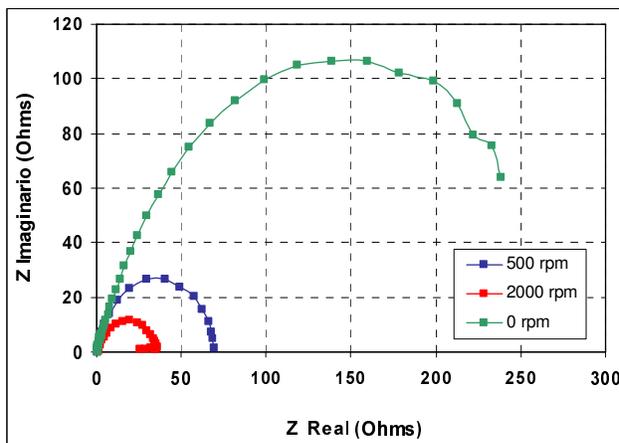
( b ) T = 35°C



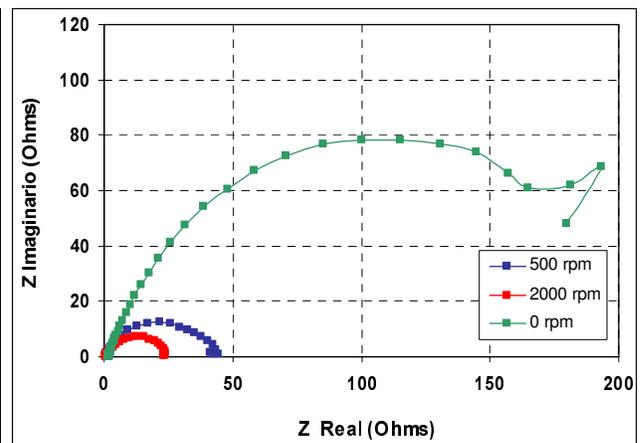
( c ) T = 45°C

Igualmente en los diagramas de Nyquist de la Figura 29 se confirma el comportamiento presentado en las curvas de Tafel a las diferentes velocidades de rotación y temperaturas de ensayo.

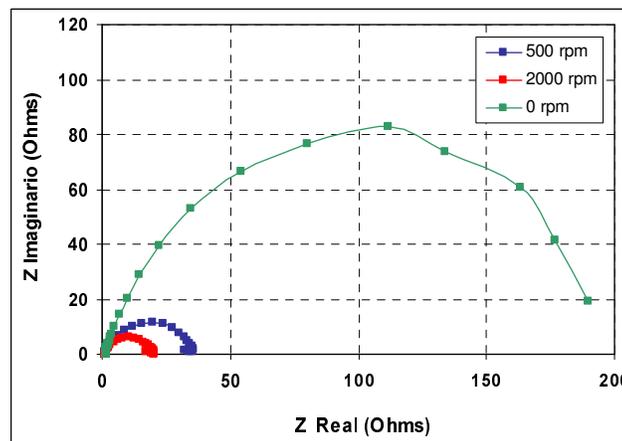
**Figura 29.** Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, aireada, pH neutro, 25 – 35 - 45°C y diferentes velocidades de rotación.



( a ) T = 25°C



( b ) T = 35°C



( c ) T = 45°C

#### 4.4 VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Como se mencionó en el capítulo 3, para el cálculo de la velocidad de corrosión se tienen en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y pendientes anódica y catódica de Tafel. En las siguientes tablas se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros y las respectivas velocidades de corrosión encontradas en las geometrías estudiadas a las diferentes condiciones de experimentación.

**Tabla 9.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

T (°C)	$\omega$ (rpm)	Rp <sub>CD</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\beta_c$ (mV)	$\beta_A$ (mV)	B (mV)	icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Ecorr (mV)	Vcorr mpy
25	0	914,1	43,98	24,30	10,55	0,0115	-584,3	5,28
	500	212,7	146,79	54,49	23,66	0,1112	-637,9	50,89
	1250	124,1	123,35	54,12	23,50	0,1894	-577,1	86,64
	2000	117,9	111,54	56,76	24,65	0,2090	-529,0	95,64
35	0	650,2	41,83	24,38	10,58	0,0163	-634,2	7,45
	500	138,8	185,64	47,60	20,67	0,1489	-544,9	68,13
	1250	75,9	98,61	53,28	23,13	0,3048	-498,5	109,45
	2000	69,1	141,11	58,62	25,45	0,3684	-555,1	168,54
45	0	616,6	47,68	24,20	10,51	0,0170	-645,7	7,80
	500	114,3	160,91	47,83	20,77	0,1817	-584,4	83,14
	1250	71,2	127,90	54,01	23,45	0,3294	-557,1	150,69
	2000	61,8	153,04	52,96	22,99	0,3721	-529,1	170,26

**Tabla 10.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda de flujo a través de un tubo.

T (°C)	V (m/s)	Rp <sub>CD</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	β <sub>C</sub> (mV)	β <sub>A</sub> (mV)	B (mV)	icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Ecorr (mV)	Vcorr mpy
25	0,4	146,6	693,8	80,43	31,30	0,2134	-607,0	97,65
	0,98	94,1	1,36E+24	93,86	40,76	0,4333	-548,5	198,23
	1,54	82,2	3181	125,30	52,35	0,6364	-563,0	291,17
35	0,4	129,0	4660	73,28	31,33	0,2428	-595,0	111,09
	0,98	78,4	8124	88	37,80	0,4822	-556,5	220,60
	1,54	59,7	12540	120	51,61	0,8649	-575,5	395,70
45	0,4	110,9	2,38E+29	65	28,22	0,2546	-601,0	116,46
	0,98	57,6	747,8	82,32	32,20	0,5588	-612,5	255,65
	1,54	42,5	1,50E+37	139,30	60,49	1,4232	-612,0	651,14

**Tabla 11.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en la celda de impacto.

T (°C)	V (m/s)	(r/ro)	Rp <sub>CD</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	β <sub>C</sub> (mV)	β <sub>A</sub> (mV)	B (mV)	icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Ecorr (mV)	Vcorr mpy
25	1,33	2	62,88	1264	176	67,05	0,9400	-548	430,19
		3	59,52	709	100	38,19	0,6416	-578	293,54
	2,92	2	57,78	521	165	54,33	1,0660	-523	487,84
		3	64,31	526	170	55,78	0,8674	-553	396,84
35	1,33	2	35,67	931	171	62,82	1,5550	-536	711,49
		3	70,01	339	93	31,59	0,4513	-584	206,46
	2,92	2	35,13	542	164	54,64	1,7610	-529	805,76
		3	34,79	1564	103	41,96	1,2062	-549	551,84
45	1,33	2	21,14	4680	149	62,74	1,7410	-561	873,60
		3	54,72	398	95	33,38	0,6099	-608	796,49
	2,92	2	31,55	1447	139	54,92	3,0630	-559	1401,24
		3	29,85	659	179	61,20	2,0503	-568	938,03

## 4.5 CORRIENTE LÍMITE

Como se mencionó en el capítulo 2, sección 2.3, la velocidad de transferencia de masa se puede medir mediante la técnica de corriente de difusión límite electroquímica. En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos para cada una de las geometrías estudiadas.

**Tabla 12.** Corrientes límite obtenidas experimentalmente en las diferentes geometrías

T (°C)	$\omega$ (rpm)	$i_{LÍMITE}$ ECR (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{TUBO}$ (m/S)	$i_{LÍMITE}$ Tubo (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{JET}$ (m/S)	(r/ro)	$i_{LÍMITE}$ Jet (mA/cm <sup>2</sup> )
25	0	0,03	---	---	1,33	2	4,00
	500	0,14	0,4	0,25		3	2,60
	1250	0,28	0,98	0,50	2,92	2	6,80
	2000	0,30	1,54	0,60		3	4,00
35	0	0,05	---	---	1,33	2	6,00
	500	0,25	0,4	0,30		3	3,20
	1250	0,30	0,98	0,60	2,92	2	8,00
	2000	0,42	1,54	0,80		3	4,80
45	0	0,05	---	---	1,33	2	7,00
	500	0,30	0,4	0,35		3	3,60
	1250	0,40	0,98	0,80	2,92	2	10,0
	2000	0,48	1,54	1,50		3	8,00

## **5 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **5.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO**

Como se sabe el aumento de la velocidad relativa de la solución hace que un medio pueda adquirir características de mayor agresividad<sup>49</sup>. Para reacciones controladas por la transferencia de masa se ha observado que un aumento en la agitación ocasiona el incremento en la densidad de corriente límite, lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión. Por otra parte, cuando el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga, la velocidad de corrosión se hace generalmente independiente de la velocidad de flujo.

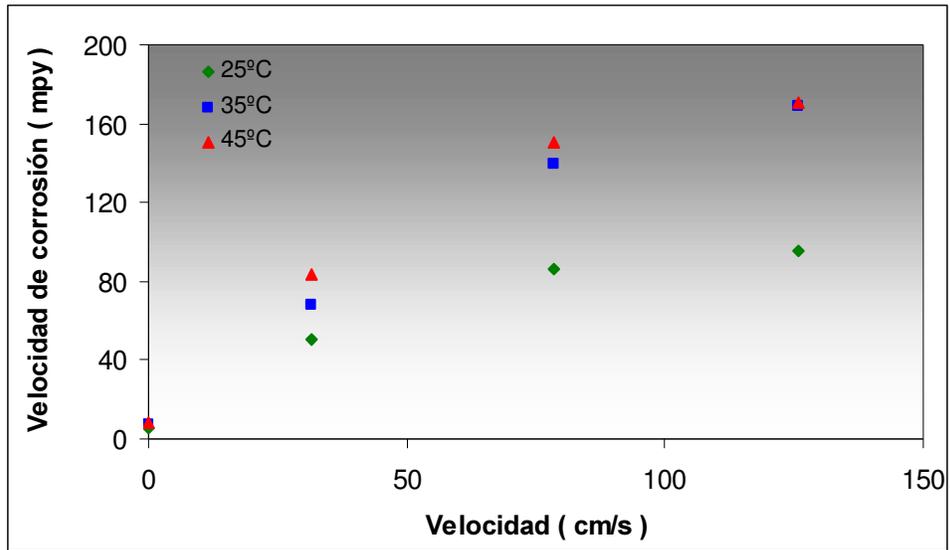
En las velocidades de corrosión obtenidas para cada una de las geometrías estudiadas (ver Tablas 9, 10 y 11) se aprecia el efecto que tiene la agitación o aumento de la velocidad de rotación del sistema. En condiciones estáticas la velocidad de corrosión es baja (5-8 mpy), pero cuando el fluido se encuentra en movimiento los resultados cambian considerablemente. En el electrodo de cilindro rotatorio a una velocidad de 500 r.p.m. (31,4 cm/s) se tienen velocidades en el rango de 51-84 mpy, al aumentar la velocidad a 1250 r.p.m. (78,5 cm/s) la velocidad aumenta casi el doble con valores comprendidos entre 87-151 mpy y a 2000 r.p.m. (125,7 cm/s) la corrosión alcanza valores ligeramente mayores a los anteriores entre 96 y 170 mpy.

Para el caso de flujo a través de un tubo se presenta un aumento casi el doble en la velocidad de corrosión cuando la velocidad del fluido pasa de 40 cm/s (98-116 mpy) a 98 cm/s (198-276 mpy) y a velocidades de 154 cm/s (291-650 mpy) la velocidad de corrosión se hace 2 veces mayor a la que se presentó en la velocidad inmediatamente anterior.

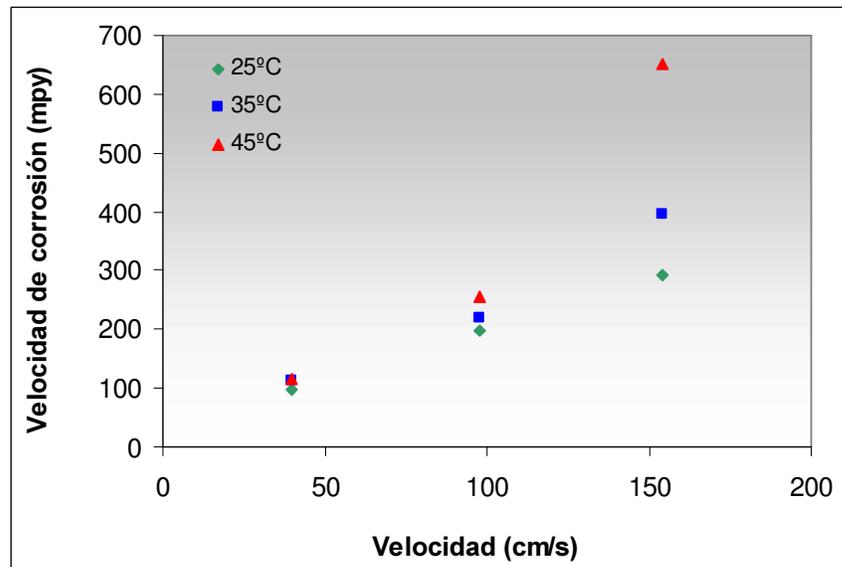
Finalmente, para la celda de impacto además de la velocidad de flujo se debe tener en cuenta la posición radial del electrodo, como se había mencionado anteriormente se trabajó en dos posiciones radiales,  $(r/r_0)=2$  y  $(r/r_0)=3$ . De acuerdo con los resultados de la Tabla 11, a una posición radial constante, se presenta un aumento de la velocidad de corrosión a mayores velocidades de flujo, este comportamiento coincide con las tendencias observadas en las geometrías de electrodo de cilindro rotatorio y flujo a través de un tubo. Sin embargo, en el caso de velocidad constante y aumento de la posición radial el efecto es contrario; por ejemplo, para el caso de velocidad de flujo en la boquilla de 133 cm/s y temperatura de 25°C, la velocidad de corrosión disminuyó de 430 a 293 mpy.

En las Figuras 30, 31 y 32 se presenta el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020 en contacto con una solución de cloruro de sodio al 3% en peso saturado con aire, en cada una de las geometrías estudiadas.

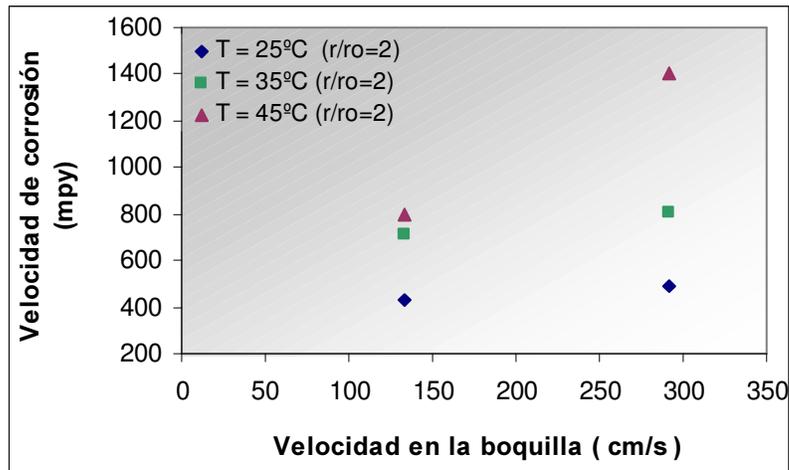
**Figura 30.** Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en el ECR.



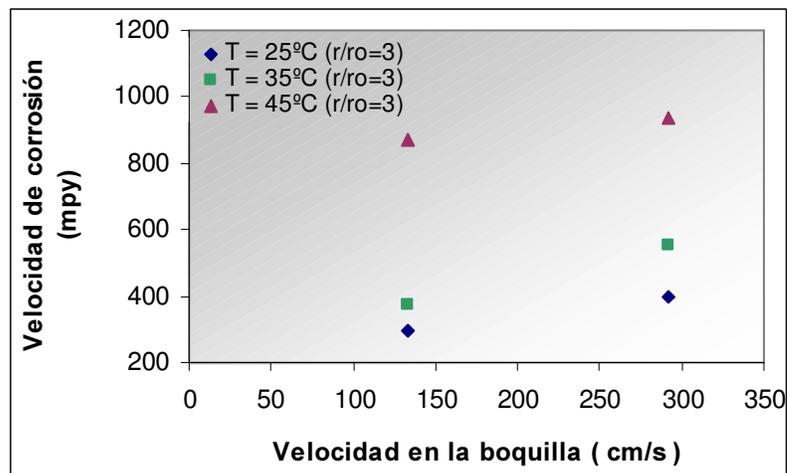
**Figura 31.** Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en la celda de flujo a través de un tubo.



**Figura 32.** Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes temperaturas en la celda de impacto.



( a ) Posición radial,  $r/r_o = 2$



( b ) Posición radial,  $r/r_o = 3$

En las figuras anteriores se ilustra el comportamiento presentado en las Tablas 9, 10 y 11, como se puede apreciar en cada una de las gráficas se observan regiones diferentes en los rangos de velocidad estudiados.

Cuando se presentan cambios de la velocidad de corrosión con el flujo, usualmente indican un cambio mecanístico<sup>21</sup>.

Al incrementarse la velocidad de flujo se aumenta el suministro de agentes oxidantes, en este caso del oxígeno hacia la superficie metálica, sin embargo la velocidad con la cual sean transportados a través de la capa límite de difusión y/o capa de óxido, va a contribuir a la cinética de corrosión del sistema.

Como se observa en las Figuras 30, 31 y 32 al aumentar la velocidad de flujo se incrementa la velocidad de corrosión, sin embargo, en todos los casos el aumento no es a las mismas proporciones, esto se debe en parte al suministro de oxígeno. Normalmente se espera que un incremento en la velocidad aumente la corrosión total por presencia de más oxígeno en la interfase metal/solución, no obstante el oxígeno no puede ser distribuido uniformemente debido a la existencia de capas de óxido superficiales que impiden la difusión del mismo y crean celdas de concentración diferenciales debido a las variaciones locales del contenido de oxígeno y producen una disminución en la velocidad de corrosión. Al respecto algunos autores como Lotz y Heitz<sup>22</sup> han manifestado que sí una caída en la velocidad de corrosión es encontrada a partir de una velocidad determinada de flujo, ésta se atribuye a la pasivación del material por el suministro de O<sub>2</sub>; este efecto de pasivación es encontrado principalmente en agua pura, neutra, con alto contenido de oxígeno. Según Postletwaite<sup>23</sup> la reducción de la velocidad de corrosión mientras crecen capas de óxido sobre la superficie del metal puede ser debida a una situación que dificulta la transferencia de carga, en donde la capa de óxido actúa como un gran cátodo o que el oxígeno presente en ella, forma una capa de óxido férrico.

Los resultados obtenidos con la celda de impacto (Figura 32), muestran la influencia que tiene la posición radial en la velocidad de corrosión. A una velocidad de flujo constante la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de la posición radial; esto puede ocurrir debido a que parámetros como la transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared varían con la distancia radial. Cerca del punto de estancamiento la velocidad se incrementa ligeramente con la distancia radial con un valor máximo de aproximadamente la posición  $r = \text{diámetro de la boquilla}$ . Más allá de este punto las velocidades de transferencia disminuyen con la distancia, lo cual se puede relacionar con los diferentes regímenes de flujo que se desarrollan a lo largo de la superficie del electrodo.

Las películas de productos de oxidación son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a que su carácter protector aumentará o disminuirá, en determinado momento, la velocidad de corrosión de un sistema específico. Para las pruebas sin agitación, se formó una capa de óxido gruesa sobre la superficie metálica, la cual bloquea la difusión del oxígeno, ocasionando velocidades de corrosión bajas, sin embargo al inducir movimiento al fluido, los esfuerzos de corte disminuyen el espesor de la capa generando un aumento en la velocidad de corrosión. En el caso del acero al carbono inmerso en solución de NaCl saturada con aire, el aumento de la velocidad de flujo facilitará la disponibilidad de oxígeno y formación de productos como el hidróxido de hierro, el cual precipita en cercanías de la superficie metálica y actúa como una barrera protectora, cuya estabilidad se verá afectada por factores como la temperatura y esfuerzos de corte.

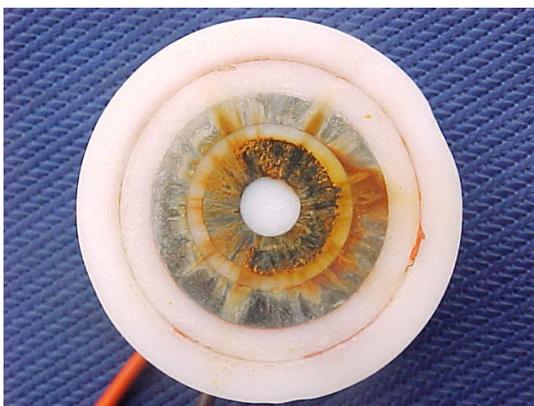
En las pruebas realizadas con cada una de las geometrías estudiadas se evidenció la presencia de productos de corrosión adheridos a la superficie del metal. En las Figuras 33 y 34 se presentan los electrodos de trabajo

utilizados en las pruebas realizadas con el electrodo de cilindro rotatorio y celda de impacto, en los cuales se puede observar la formación de dichas películas.

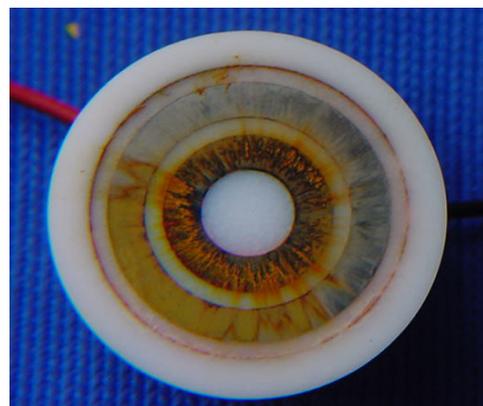
**Figura 33.** Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con aire en el ECR.



**Figura 34.** Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con aire en la celda de impacto.



( a ) (  $r/r_o$  ) = 2



( b ) (  $r/r_o$  ) = 3

En las capas de productos de corrosión, además de ocurrir fenómenos de difusión, se pueden presentar otro tipo de etapas químicas o electroquímicas que afectan las reacciones de corrosión. Dentro de las posibles reacciones que ocurren entre la superficie metálica y las capas superficiales, están la formación de hidróxidos de hierro, la reducción del ion ferroso a ion férrico y la combinación de iones férricos con iones hidroxilos para formar sus correspondientes hidróxidos; sin embargo, éstas últimas suelen ocurrir a valores de pH bastante alcalinos<sup>38</sup>.

## **5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA**

La temperatura afecta la cinética de corrosión, la concentración de oxígeno disuelto y la difusión de las especies hacia la superficie metálica en una solución acuosa. En las Figuras 35, 36 y 37 se presenta el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema de estudio en cada una de las geometrías utilizadas.

De igual forma que para el caso de la velocidad, la temperatura aumenta la velocidad de corrosión a medida que ésta aumenta. Este comportamiento se ha presentado porque la difusividad de las especies se favorece con el incremento de esta variable. Sin embargo, el aumento no es en las mismas proporciones debido a la presencia de capas de óxido, cuya estabilidad depende de la temperatura, lo cual dificulta la difusión del oxígeno a la superficie metálica.

En la celda de impacto se presenta nuevamente el comportamiento de disminución de la velocidad de corrosión con el aumento de la posición radial a las diferentes temperaturas evaluadas. Además de los diferentes regímenes de flujo que se observan en este tipo de geometría, el espesor de

la capa límite hidrodinámica juega un papel importante, ya que los fenómenos de transferencia de masa y momento se llevan a cabo dentro de la capa viscosa, los cuales se hacen menos influyentes en el proceso corrosivo al aumentar el espesor de dicha capa con la posición radial del electrodo.

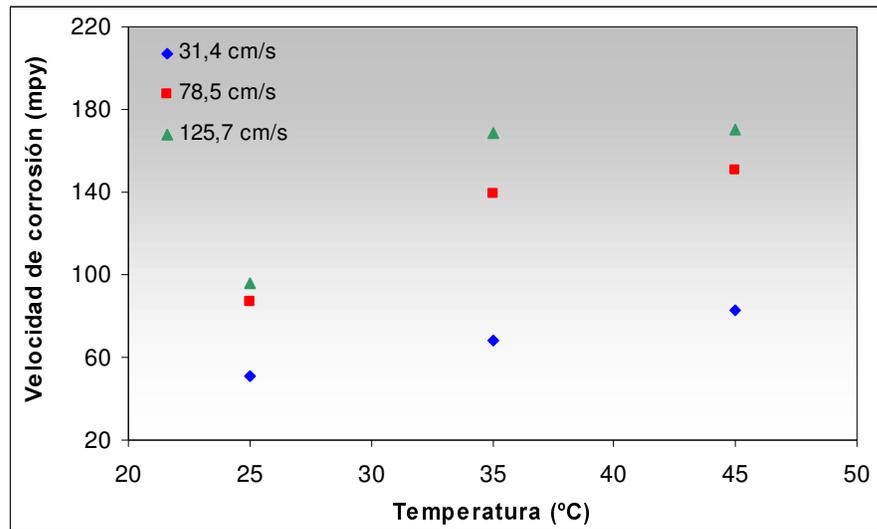
La temperatura también tiene influencia sobre las propiedades de transporte de la solución, la Tabla 13 resume estas variables en función de las temperaturas estudiadas.

**Tabla 13.** Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas

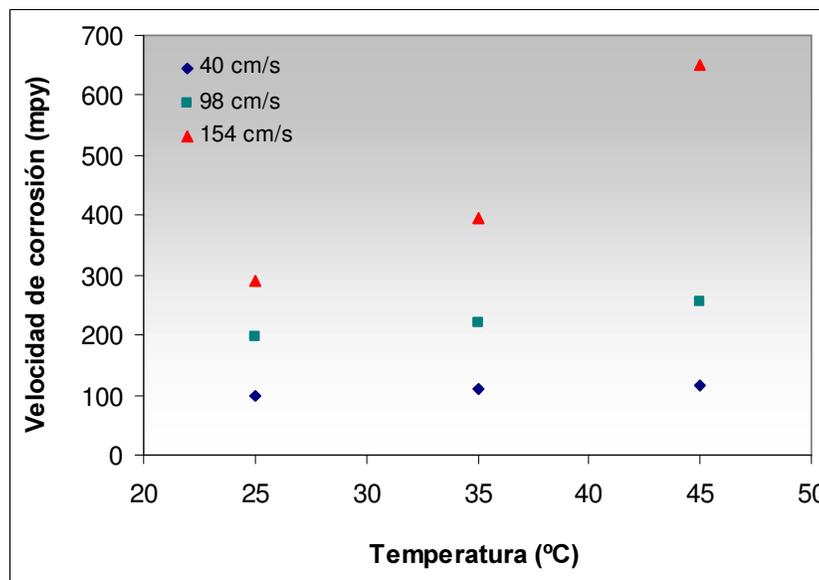
Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica(g/cm s)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad cinemática (cm <sup>2</sup> /s)	Coefficiente de difusión (cm <sup>2</sup> /s)
25	1,022 * 10 <sup>-02</sup>	1,0181	1,004 * 10 <sup>-02</sup>	1,966 * 10 <sup>-05</sup>
35	8,913 * 10 <sup>-03</sup>	1,0143	8,787 * 10 <sup>-03</sup>	2,331 * 10 <sup>-05</sup>
45	7,601 * 10 <sup>-03</sup>	1,0101	7,526 * 10 <sup>-03</sup>	2,822 * 10 <sup>-05</sup>

La viscosidad dinámica ( $\mu$ ) se determinó a partir de una ecuación obtenida del ajuste de datos experimentales para agua pura entre 0 y 100°C<sup>24</sup>. La densidad ( $\rho$ ) fue extraída de valores reportados en la literatura para una solución al 3% de cloruro de sodio<sup>25</sup>. La viscosidad cinemática ( $\nu$ ) se calculó a partir de los datos de viscosidad dinámica y densidad; y la difusividad del oxígeno se determinó a partir de la expresión de Wilke-Chang para la difusión de un gas en una solución acuosa<sup>26</sup>.

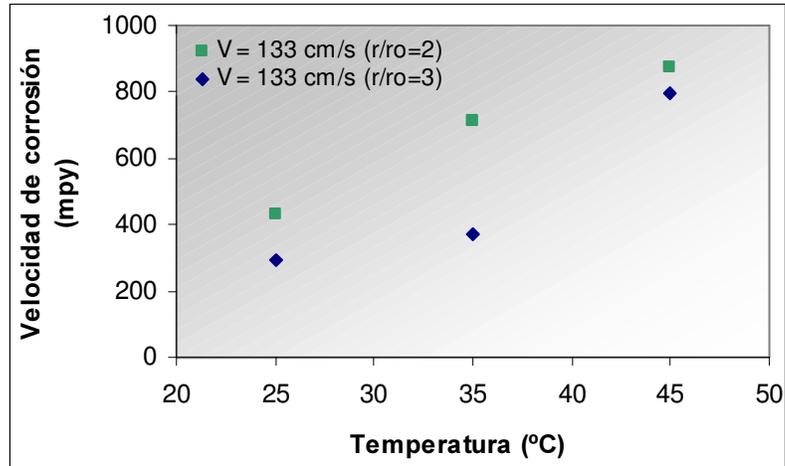
**Figura 35.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo en el ECR.



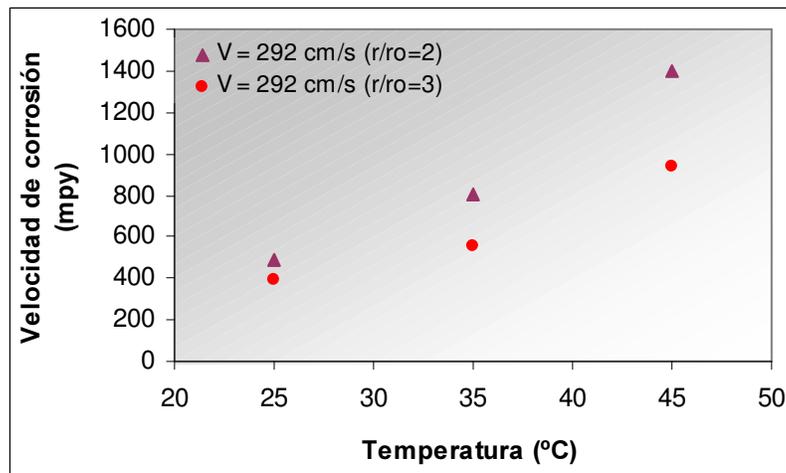
**Figura 36.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo en la celda de flujo a través de un tubo.



**Figura 37.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl saturado con aire, a diferentes velocidades de flujo y posiciones radiales en la celda de impacto.



( a ) Velocidad = 133 cm/s



( b ) Velocidad = 292 cm/s

### 5.3 VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa ( $k$ ), se hizo uso del parámetro de corriente límite electroquímica, cuyos valores se encuentran

en la Tabla 12. Este valor fue reemplazado en la ecuación (7) y se obtuvieron los resultados del  $k_{EXPERIMENTAL}$  resumidos en las Tablas 14, 15 y 16 para cada una de las geometrías.

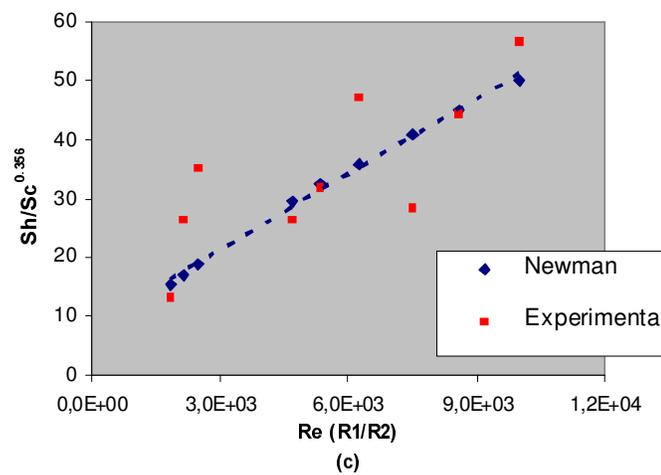
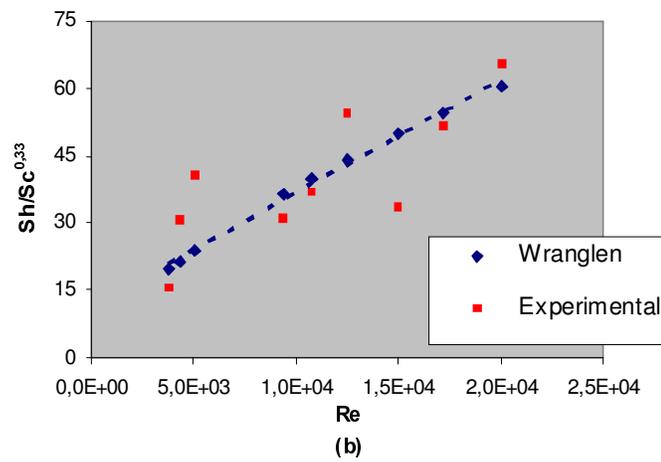
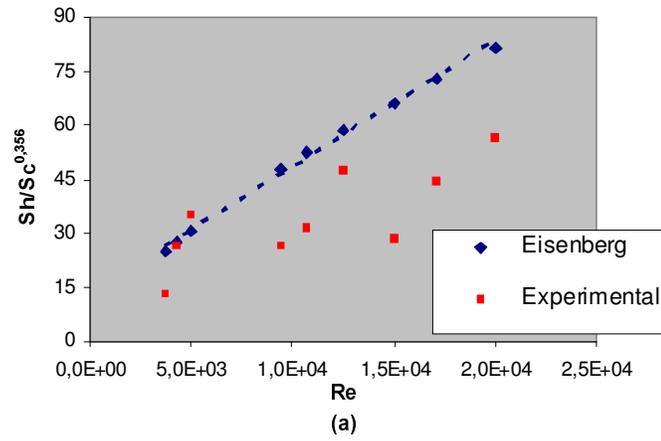
Los coeficientes de transferencia de masa correspondientes a las correlaciones, se determinaron mediante las ecuaciones presentadas en el capítulo 2 (Tablas 1, 2 y 3) conociendo las propiedades del fluido para el cálculo de los números adimensionales de Sh, Re y Sc. Igualmente sus resultados se encuentran en las siguientes tablas.

En las Figuras 38, 39 y 40 se presentan los datos experimentales obtenidos comparados con los predichos por las correlaciones para cada una de las geometrías analizadas.

**Tabla 14.** Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.

T (°C)	25			35			45		
Re	3754	9385	15016	4290	10725	17161	5009	12523	20037
k EISENBERG (cm/s)	3,79E-03	7,20E-03	1,00E-02	4,43E-03	8,41E-03	1,17E-02	5,28E-03	1,00E-02	1,39E-02
k WRANGLLEN (cm/s)	2,52E-03	4,65E-03	6,38E-03	2,95E-03	5,46E-03	7,48E-03	3,54E-03	6,54E-03	8,96E-03
k NEWMAN (cm/s)	2,33E-03	4,43E-03	6,16E-03	2,73E-03	5,18E-03	7,20E-03	3,25E-03	6,18E-03	8,58E-03
k EXPERIM. (cm/s)	2,00E-03	4,00E-03	4,29E-03	4,23E-03	5,08E-03	7,11E-03	6,07E-03	8,09E-03	9,71E-03

**Figura 38.** Comparación de los datos experimentales con las correlaciones de (a) Eisenberg, (b) Wranglen y (c) Newman para el ECR.



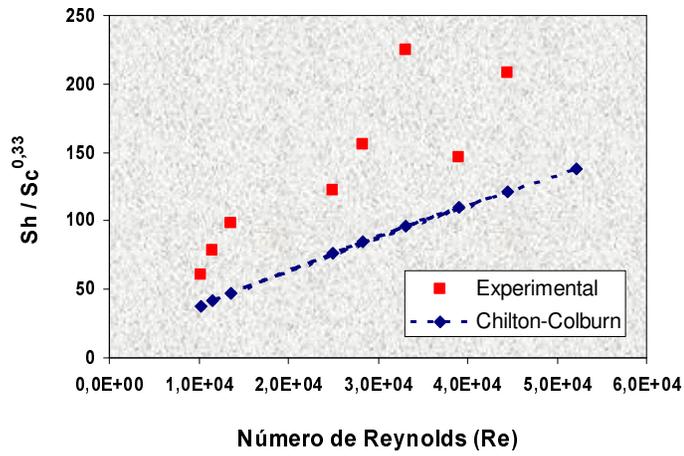
**Tabla 15.** Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo.

T (°C)	25			35			45		
Re	10160	24892	39116	11545	28286	44450	13547	33189	52155
k CHILTON (cm/s)	2,24E-03	4,58E-03	6,58E-03	2,66E-03	5,44E-03	7,81E-03	3,26E-03	6,68E-03	9,59E-03
k BERGER (cm/s)	2,79E-03	6,03E-03	8,90E-03	3,34E-03	7,22E-03	1,07E-02	4,14E-03	8,95E-03	1,32E-02
k HARRIOT (cm/s)	2,93E-03	6,63E-03	1,00E-02	3,51E-03	7,96E-03	1,20E-02	4,36E-03	9,89E-03	1,49E-02
k EXPERIM. (cm/s)	3,70E-03	7,40E-03	8,88E-03	5,08E-03	1,02E-02	1,35E-02	6,91E-03	1,58E-02	2,17E-02

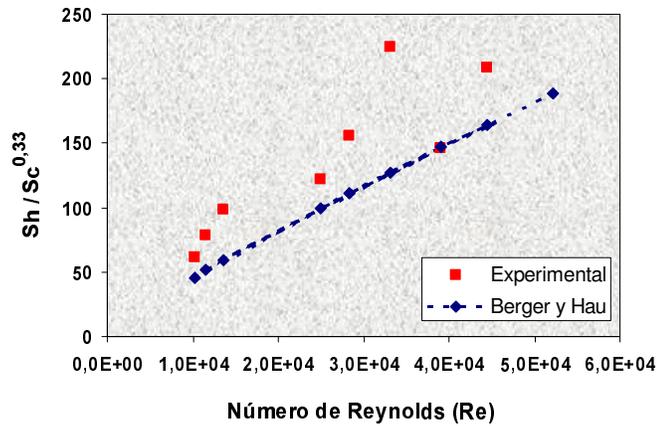
**Tabla 16.** Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de impacto.

T (°C)	25				35				45			
Velocidad (m/s)	1,33		2,92		1,33		2,92		1,33		2,92	
(r/ro)	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3
K Experimental (cm/s)	0,0592	0,0385	0,1007	0,0592	0,1015	0,0541	0,1353	0,0812	0,1382	0,0711	0,1974	0,1579
K RAO Y TRASS (cm/s)	0,0721	0,0471	0,1374	0,0897	0,0949	0,0620	0,1809	0,1182	0,1310	0,0856	0,2496	0,1631

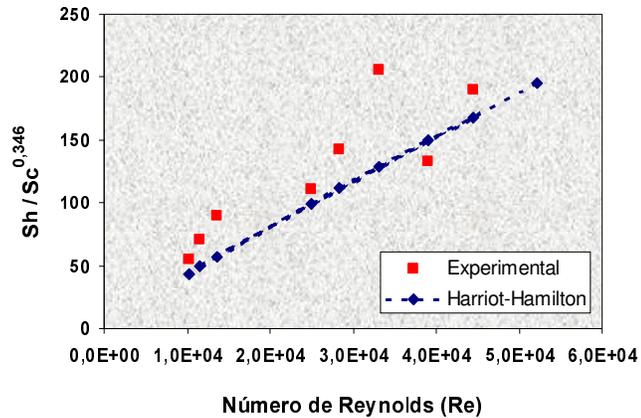
**Figura 39.** Comparación de los datos experimentales con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para la celda de flujo a través de un tubo.



(a)

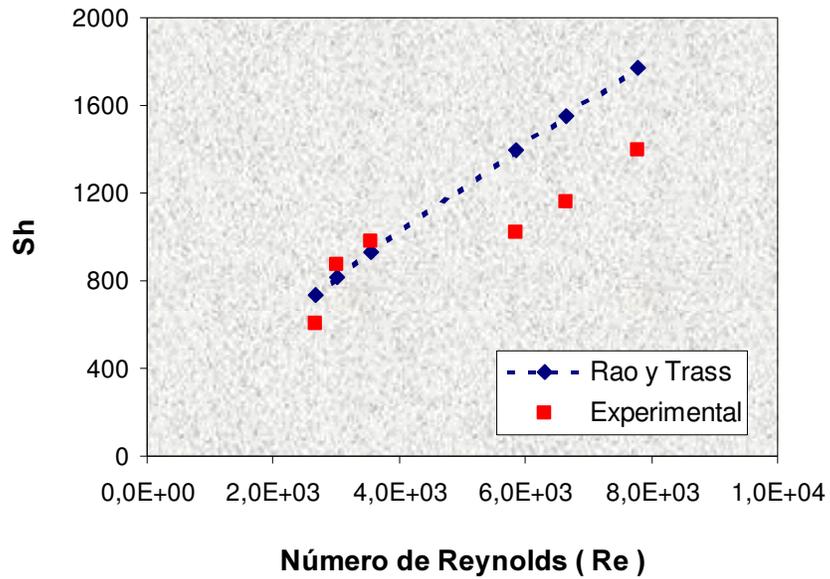


(b)

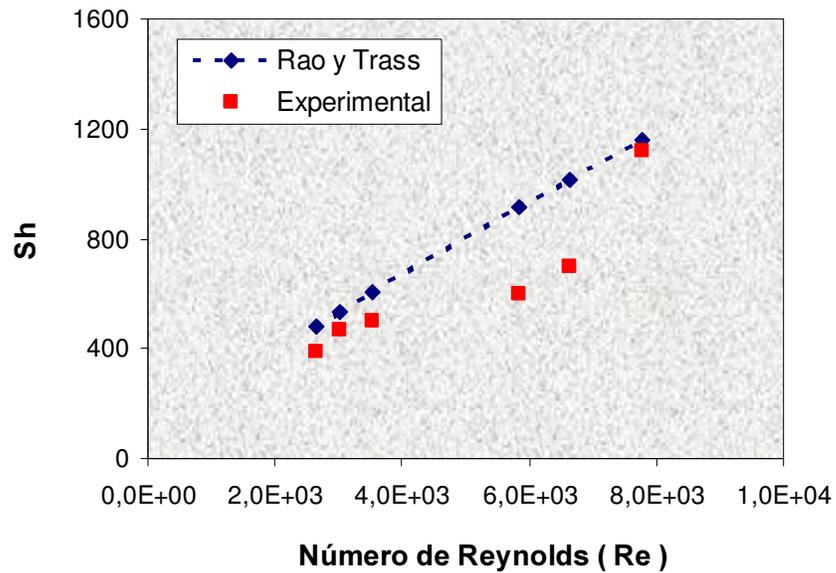


(c)

**Figura 40.** Comparación de los datos experimentales con la correlación de Rao y Trass para la celda de impacto (a) Posición radial ( $r/r_0=2$ ) (b) Posición radial ( $r/r_0=3$ ).



( a )



( b )

De acuerdo con los resultados de las tablas y gráficos comparativos anteriores se observaron los siguientes comportamientos.

Los coeficientes de transferencia de masa calculados a partir de las correlaciones de Newman y Wranglen para el electrodo de cilindro rotatorio presentaron un ajuste aceptable con los datos experimentales, mientras que la correlación de Eisenberg fue la que mostró menor concordancia con los resultados. (Ver Figura 38). Esta última correlación asume un control total por transferencia de masa en la reacción de corrosión del sistema, lo que lleva a pensar en una posible contribución por transferencia de carga debido al crecimiento de capas superficiales de productos de corrosión sobre el metal, dando lugar a un control mixto.

John Postlethwaite<sup>23</sup> quien realizó trabajos de medición directa de la corriente de corrosión para sistemas donde se presenta la reducción del oxígeno, encontró diferencias entre los datos obtenidos experimentalmente y la correlación de Eisenberg para la transferencia de masa.

Para la celda de flujo a través de un tubo, los coeficientes de transferencia de masa calculados a partir de la correlación de Harriot-Hamilton presentaron el mejor ajuste con los datos experimentales obtenidos en comparación con las correlaciones de Chilton-Colburn y Berger-Hau.

Estas diferencias en los resultados se deben porque para el caso de flujo a través de un tubo debido a la corta longitud del electrodo de trabajo (1,3 cm) no se presenta una capa límite totalmente desarrollada, por lo tanto es necesario convertir los resultados en las condiciones a las cuales se llevó a cabo la experimentación.

Para electrodos cortos existe la correlación de Shaw<sup>12,41</sup> y colaboradores:

$$Sh' = 0,276 Re^{0,58} Sc^{0,33} \left( \frac{l}{d} \right)^{-0,33} \quad (18)$$

Donde:

Sh' = Número de Sherwood para electrodos cortos

$l$  = Longitud del electrodo (cm)

$d$  = Diámetro de la tubería (cm)

Para convertir las mediciones de transferencia de masa obtenidas con electrodos cortos se hace uso de las correlaciones (Ver Tabla 2), por ejemplo para el caso de la correlación de Harriot-Hamilton:

$$Sh = 0,0096 Re^{0,913} Sc^{0,346} \quad (19)$$

Eliminando el Número de Reynolds entre las ecuaciones (18) y (19) se obtiene:

$$Sh = 0,073 Sh'^{(1,57)} Sc^{0,173} \left( \frac{l}{d} \right)^{0,52} \quad (20)$$

La ecuación (20) representa el valor del número de Sherwood para condiciones de capa límite evaluadas. En la Tabla 17 se presentan los resultados del coeficiente de transferencia de masa calculado mediante la correlación de Harriot-Hamilton.

**Tabla 17.** Coeficientes de Transferencia de masa del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada.

<b>T (°C)</b>	<b>25</b>			<b>35</b>			<b>45</b>		
<b>Re</b>	<b>10160</b>	<b>24892</b>	<b>39116</b>	<b>11545</b>	<b>28286</b>	<b>44450</b>	<b>13547</b>	<b>33189</b>	<b>52155</b>
<b>k HARRIOT (cm/s)</b>	2,93E-03	6,63E-03	1,00E-02	3,51E-03	7,96E-03	1,20E-02	4,36E-03	9,89E-03	1,49E-02
<b>k (corregido) HARRIOT (cm/s)</b>	3,12E-03	7,06E-03	1,07E-02	3,75E-03	8,47E-03	1,28E-02	4,66E-03	1,05E-02	1,60E-02
<b>k EXPERIM. (cm/s)</b>	3,70E-03	7,40E-03	8,88E-03	5,08E-03	1,02E-02	1,35E-02	6,91E-03	1,58E-02	2,17E-02

De acuerdo con los resultados de la Tabla anterior, se puede notar que en el caso de electrodos cortos al no formarse completamente la capa límite se obtienen valores que difieren de los que se producen al convertir los datos en condiciones de capa límite totalmente desarrollada, presente en las tuberías de acero, usando consideraciones teóricas.

Los valores del coeficiente de transferencia de masa calculados a partir de la correlación de Rao y Trass para la celda de impacto tuvieron un buen ajuste a bajas velocidades de flujo, pero sus resultados difieren un poco para velocidades mayores; este comportamiento obedece a que esta correlación fue derivada trabajando con electrodos en forma de disco y su uso se ha extendido para predecir el comportamiento de la transferencia de masa en anillos.

A continuación se presentan las Tablas con los resultados de los esfuerzos de corte calculados mediante las correlaciones (Ecuaciones 10-12) y obtenidos a partir de los valores del coeficiente de transferencia de masa. Al respecto se han realizado muchos estudios sobre la relación entre estos dos parámetros<sup>27-31</sup>.

Para el caso del electrodo de cilindro rotatorio, Silverman<sup>32</sup>, trabajó bajo un régimen turbulento con un acero al carbono en una solución de acetona y encontró una relación entre el esfuerzo de corte en la pared y el coeficiente de transferencia de masa a partir de la relación de Eisenberg:

$$k = \left[ \frac{\tau_w}{\rho U} \right] Sc^{-0,644} \quad (21)$$

La siguiente ecuación se ha establecido para flujo a través de un tubo<sup>33</sup>:

$$k = 0,089 \left[ \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \right] Sc^{-0,704} \quad (22)$$

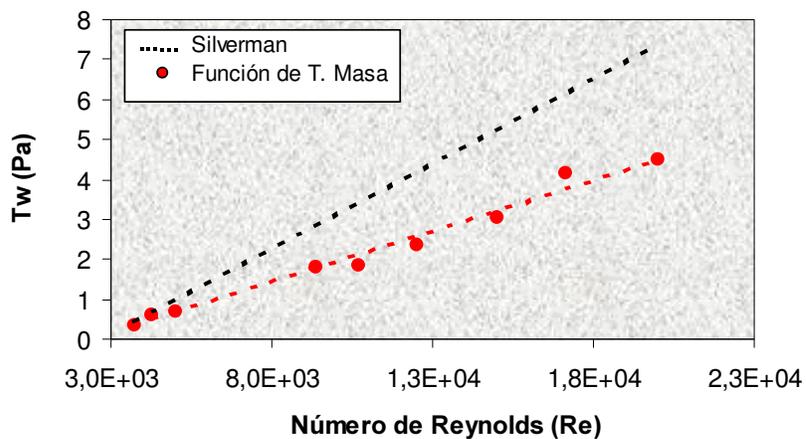
Para la celda de impacto, el coeficiente de transferencia de masa se relaciona con el esfuerzo de corte a través de la siguiente ecuación, la cual asume corrosión controlada por la transferencia de masa<sup>34</sup>.

$$k = \left( \frac{\tau_w}{\rho u} \right) \left( \frac{r}{d} \right)^{0,8} Sc^{-2/3} \quad (23)$$

**Tabla 18.** Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para el ECR.

T (°C)	25			35			45		
Re	3754	9385	15016	4290	10725	17161	5009	12523	20037
$\tau_w$ SILVERMAN (Pa)	0,67	3,19	7,10	0,64	3,06	6,80	0,61	2,91	6,40
$\tau_w$ OBTENIDO A PARTIR DE k (Pa)	0,36	1,78	3,04	0,61	1,84	4,13	0,70	2,34	4,50

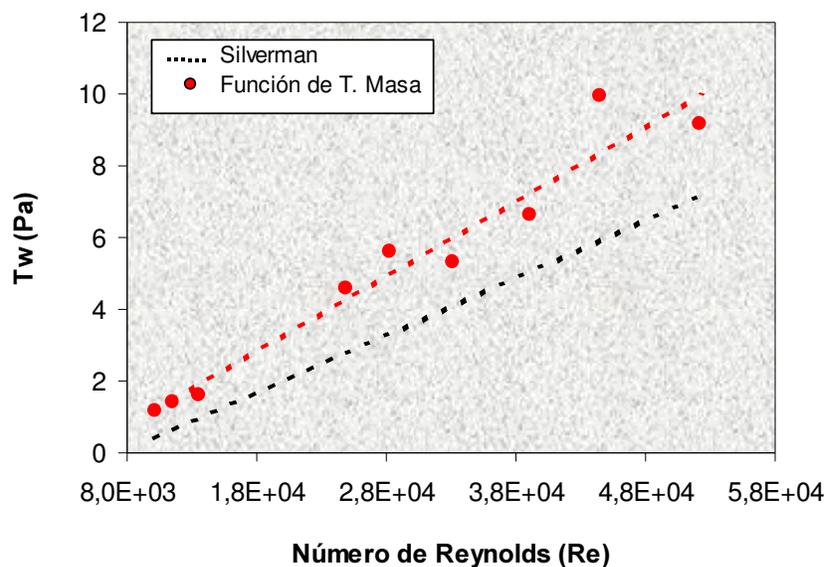
**Figura 41.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en el ECR.



**Tabla 19.** Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo.

T (°C)	25			35			45		
Re	10160	24892	39116	11545	28286	44450	13547	33189	52155
$\tau_w$ SILVERMAN (Pa)	0,67	3,19	7,10	0,64	3,06	6,80	0,61	2,91	6,40
$\tau_w$ OBTENIDO A PARTIR DE k (Pa)	1,15	4,60	6,61	1,40	5,61	9,97	1,60	5,30	9,18

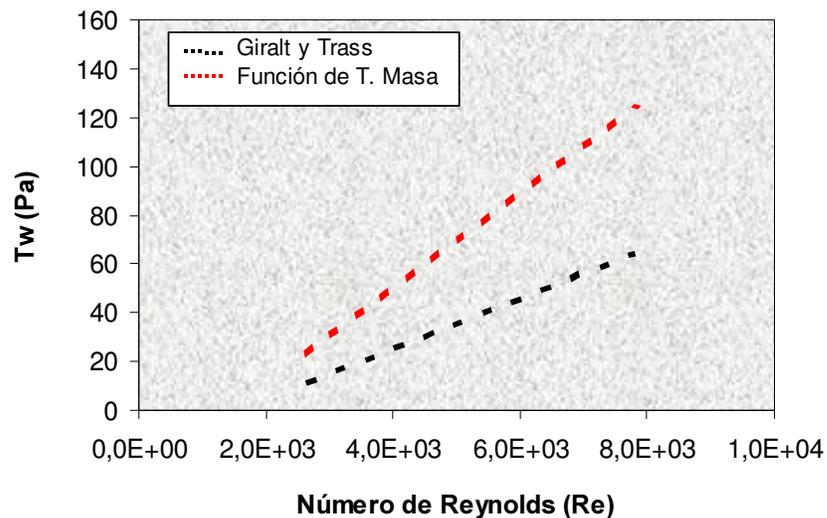
**Figura 42.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en la celda de flujo a través de un tubo.



**Tabla 20.** Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Giralt y Trass para la celda de impacto.

T (°C)	25				35				45			
Velocidad (m/s)	1,33		2,92		1,33		2,92		1,33		2,92	
(r/ro)	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3
$\tau_w$ <b>OBTENIDO A PARTIR DE k (Pa)</b>	33,84	15,90	126,30	53,71	47,37	18,27	138,68	60,16	50,81	18,89	159,38	92,18
$\tau_w$ <b>GIRALT Y TRASS (Pa)</b>	19,19	8,53	80,15	35,62	18,67	8,30	78,01	34,67	18,06	8,03	75,45	33,53

**Figura 43.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de t. de masa y el ajuste lineal de la correlación de Giralt y Trass para el sistema acero AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con aire en la celda de impacto.



Los resultados del electrodo de cilindro rotatorio y flujo a través de un tubo, muestran un buen ajuste entre los datos obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa para los esfuerzos de corte y los suministrados por la correlación de Silverman a bajos números de Reynolds. Este resultado puede ser debido a que la relación de Silverman para el esfuerzo de corte se desprende de la correlación de Eisenberg para la transferencia de masa, con la cual no se pudo obtener un buen ajuste a altas velocidades de flujo.

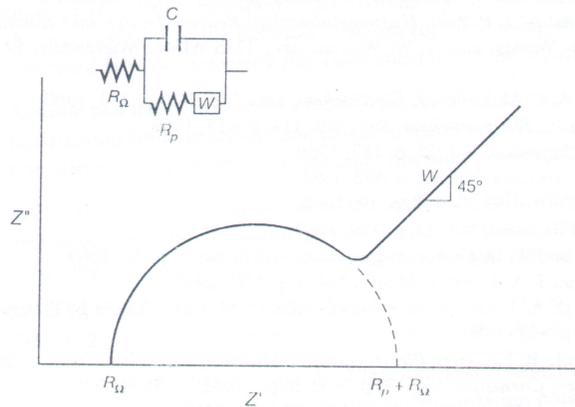
Igualmente, para la celda de impacto los resultados obtenidos mostraron un buen ajuste a bajas velocidades de flujo en la boquilla pero al aumentar el Número de Reynolds se produjo un alejamiento significativo. Este resultado confirma la ausencia de un control total por transferencia de masa, el cual es asumido por la correlación que relaciona el esfuerzo de corte con la transferencia de masa.

#### **5.4 MECANISMOS DE CORROSIÓN**

De acuerdo con los resultados presentados en las curvas de Tafel (Figuras 16-18, 22-24 y 28), la formación de la corriente límite electroquímica en la región catódica indicaría un control por difusión en el sistema estudiado; sin embargo, varios aspectos hacen dudar esta afirmación. Por un lado los valores de densidad de corriente de corrosión son menores a las densidades de corriente límite, lo cual contradice la teoría que dice que cuando la cinética de un proceso corrosivo es puramente controlada por la difusión de una especie hacia la superficie metálica, la densidad de corriente de corrosión es aproximadamente igual a la densidad de corriente límite<sup>35</sup>. Además, los diagramas de Nyquist (Figuras 19-21, 25-27 y 29) no mostraron la resistencia

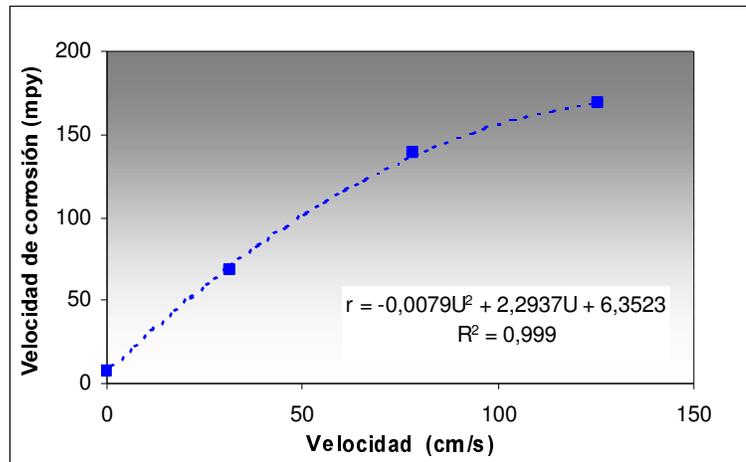
de Warburg, la cual es común en sistemas controlados por transferencia de masa (Figura 44). Esta resistencia se evidencia a bajas frecuencias por una línea recta a 45 grados entre ambos ejes del gráfico.

**Figura 44.** Gráfico de Nyquist mostrando el efecto de un control por difusión y la Impedancia de Warburg ( $W$ ).<sup>15</sup>



La suposición que exista un control por difusión ha sido descartada por varios autores<sup>23,36,37</sup> quienes plantean la presencia de un control mixto en el caso de corrosión por oxígeno; por ejemplo, Lotz y Heitz<sup>22</sup>, han afirmado que el caso límite de la corrosión determinada únicamente por la difusión convectiva del oxígeno no es común, y en consecuencia la cinética de este proceso es generalmente mixta. Estos mismos autores reportaron para hierro puro en una solución al 3% de NaCl saturada con aire y un pH=7, una relación entre la velocidad de corrosión y la velocidad de flujo de tipo polinómico grado 2, la cual es común en sistemas que exhiben un control mixto<sup>10</sup>. En la siguiente Figura se ilustra la relación entre los datos de velocidad de corrosión y velocidad de flujo a una de las temperaturas evaluadas, obtenida de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.

**Figura 45.** Dependencia entre la velocidad de flujo y la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución al 3% de NaCl, saturado con aire a 35°C en el ECR.



En la Figura se puede apreciar la correlación obtenida para los datos, la cual corresponde a una expresión de tipo polinómico de grado 2 y no una de tipo exponencial como comúnmente se encuentra en la literatura.

De acuerdo con los resultados obtenidos y lo expuesto anteriormente, la presencia de películas de óxido, las cuales además de bloquear la difusión del oxígeno a la superficie metálica, probablemente limitan la etapa electroquímica de transferencia de carga debido a su estructura porosa y/o facilitan la presencia de reacciones secundarias favorecidas por la difusión convectiva del oxígeno promovida por el aumento de la velocidad de flujo, lo cual conlleva a que la reacción catódica esté bajo un control mixto de transferencia de carga/difusión y la reacción global de corrosión esté bajo un control catódico/anódico.

En el caso específico de las curvas de Tafel de la celda de impacto (Figuras 18 y 24), no se aprecia un control total por difusión catódica en las curvas de polarización, este comportamiento indica que además de la transferencia de

masa ocurren otros procesos adicionales. Estudios previos realizados con la celda de impacto<sup>19,39,40</sup> consideran varios modos de ataque asociados con el movimiento relativo del electrolito hacia una superficie. Un movimiento excesivo del fluido puede causar la remoción mecánica de películas protectoras por el impacto de partículas o burbujas transportadas por el electrolito, por cavitación o por un mecanismo de corte. Este fenómeno se conoce como erosión y se encuentra ligado al corte hidrodinámico, que llega a ser el mecanismo primario para la transferencia de momento entre el electrolito fluyendo y la superficie del electrodo. En el punto de estancamiento, el efecto de la rugosidad en la difusión es poco notorio pero lejos de este punto, las interacciones rugosidad - superficie llegarán a ser importantes debido al incremento de la velocidad y esfuerzo de corte en el flujo de la capa límite acelerada. La dependencia de la erosión y difusión sobre la rugosidad superficial tendrá una importancia adicional bajo condiciones de transferencia simultánea, ya que ambos procesos tendrán la posibilidad de interactuar el uno con el otro.

## **5.5 CORRELACIONES EXPERIMENTALES**

Uno de los objetivos de la presente investigación, es la determinación de relaciones matemáticas de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa con las velocidades de corrosión, por ello los parámetros empleados para describir el proceso de corrosión del sistema acero al carbono AISI 1020 sumergido en solución aireada de NaCl al 3% en peso, son el esfuerzo de corte y el coeficiente de transferencia de masa.

Los datos fueron analizados estadísticamente usando el software "Statgraphic Plus versión 4,0", mediante el análisis de regresión lineal múltiple<sup>44</sup>.

Los datos de la regresión lineal múltiple fueron analizados teniendo en cuenta el factor de correlación ( $R^2$ ), el cual indica el porcentaje de ajuste del modelo, y el valor de probabilidad (P) del análisis de varianza (ANOVA). Un valor de P inferior a 0,10 indica que existe una relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 90%. Valores menores a 0,05 muestran una relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 95%.

En la Tabla 21, se indican los resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en el modelo experimental.

**Tabla 21.** Resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en la correlación experimental.

<b>Geometría</b>	<b>Probabilidad (P)</b>	<b><math>R^2</math></b>
ECR	0,0042	91,45
Flujo a través de un tubo	0,0035	92,06
Celda de impacto	0,0002	94,29

Las correlaciones experimentales obtenidas se describen a continuación para cada una de las geometrías:

***Electrodo de cilindro rotatorio***

$$VC = 15,0259 + 7437,47 k + 16,6258 \tau_w + 0,51137 T \quad (24)$$

***Flujo a través de un tubo***

$$VC = 75,4537 + 27794,6 k + 9,99617 \tau_w - 4,33347 T \quad (25)$$

***Celda de impacto***

$$VC = 150,33 + 1,05758E6 k - 2,21299 \tau_w - 15,4734 T + 38,9203 R \quad (26)$$

Donde:

VC = Velocidad de corrosión

k = Coeficiente de transferencia de masa

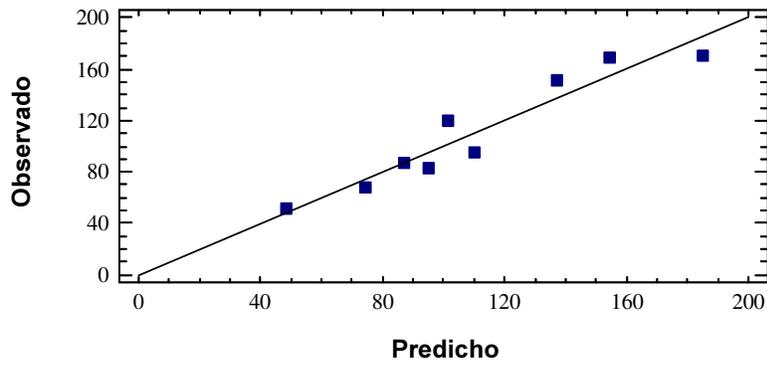
$\tau_w$  = Esfuerzo de corte en la pared

T = Temperatura

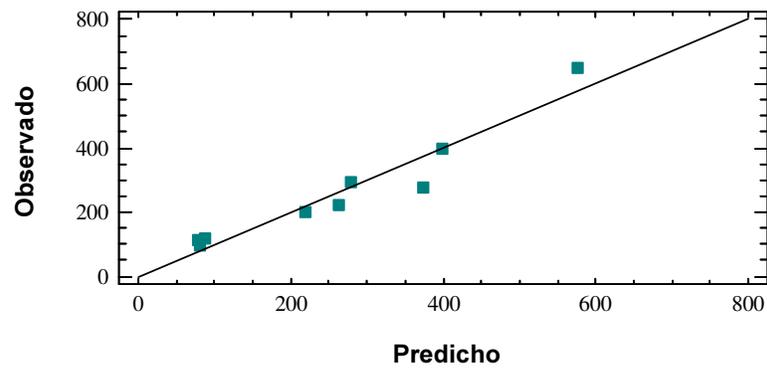
R = Posición radial (r/ro) para la celda de impacto

En las siguientes figuras se muestran los gráficos de ajuste mediante regresión lineal múltiple para cada una de las geometrías estudiadas.

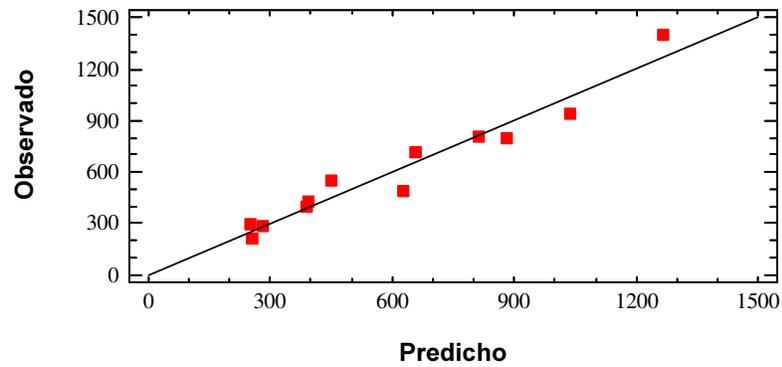
**Figura 46.** Valores de velocidad de corrosión calculados con las correlaciones y observados experimentalmente en cada una de las geometrías.



( a ) ECR



( b ) Flujo a través de un tubo



( c ) Celda de impacto

## 6 CONCLUSIONES

- Se evidenció un cambio en la dependencia de la velocidad de flujo con la velocidad de corrosión, lo cual indica un cambio en el mecanismo de corrosión, descartando un control total por difusión y planteando la presencia de un control mixto sobre la reacción de corrosión del sistema acero al carbono AISI 1020 – oxígeno – agua y cloruro de sodio.
- Las correlaciones que se encuentran en la literatura para la determinación del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared para las diferentes geometrías, no siempre dan resultados confiables. Para el caso de transferencia de masa las correlaciones de Newman y Wranglen (electrodo de cilindro rotatorio), Harriot-Hamilton (flujo a través de un tubo) dieron una buena aproximación y la correlación de Rao y Trass para la celda de impacto, presentó un ajuste aceptable principalmente a bajos números de Reynolds. En el caso del esfuerzo de corte en la pared, las correlaciones de Silverman para electrodo de cilindro rotatorio y flujo a través de un tubo mostraron un buen acuerdo a las velocidades de flujo más bajas, lo mismo ocurrió con la correlación de Giralt y Trass para la celda de impacto.
- Se obtuvieron correlaciones con un ajuste aceptable para cada una de las geometrías evaluadas que me permiten predecir la velocidad de corrosión, teniendo en cuenta parámetros como el coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared para el sistema acero al carbono AISI 1020 – oxígeno – agua y cloruro de sodio.

- Se establecieron metodologías de laboratorio para realizar estudios de corrosión en cada una de las geometrías evaluadas: electrodo de cilindro rotatorio, flujo a través de un tubo y celda de impacto, considerando además de la velocidad de flujo y temperatura, parámetros como la transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared.
- Se implementó el uso de la celda de impacto para realizar estudios de corrosión a nivel de laboratorio como un aporte a la implementación de nuevas técnicas de experimentación en este campo en nuestro país.

## BIBLIOGRAFÍA

1. K. D. Efird, The effect of fluid dynamics on the corrosion of copper base alloys in seawater, *Corrosion*, 33 (1): 3-8, 1977.
2. H. Quiroga, Corrosividad de emulsiones O/W bajo condiciones hidrodinámicas controladas, Tesis de Doctorado, Universidad Industrial de Santander, 1999.
3. J. O. Villarreal, Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente: caso CO<sub>2</sub>, Agua, Aceite, sobre acero al carbono 1018, Tesis de doctorado, Universidad Industrial de Santander, 2004.
4. L. Jiang, M. Gopal, Calculation of mass transfer in multiphase flow, *Corrosion*, Paper No. 50, 1998.
5. H. Wang, W. P. Jenson, et.al., Effect of bubbles on mass transfer in multiphase flow, *Corrosion*, Paper No. 50, 2000.
6. K.D. Efird, E.J. Wright, J.A. Boros, T.G. Hailey, Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder tests, *Corrosion*, 49 (12): 992-1003, 1993.
7. K. D. Efird, Jet impingement testing for flow accelerated corrosion, *Corrosion*, Paper No. 52, 2000.
8. D. C. Silverman, Rotating cylinder electrode - geometry relationships for prediction of velocity sensitive corrosion, *Corrosion*, 44 (1): 42-49, 1988.

9. S. Nesió, G.T. Solvi, J. Enerhaug, Comparison of the rotating cylinder and pipe flow tests for flow sensitive carbon dioxide corrosion, *Corrosion Science*, 51 (10): 773-787, 1995.
10. E. Heitz, Chemo-Mechanical effects of flow on corrosion, *Corrosion*, 47 (2): 135-145, 1991.
11. R. Zhang, M. Gopal, W. P. Jepson, Development of a mechanistic model for predicting corrosion rate in multiphase oil/water/gas flows, *Corrosion*, Paper No. 601, 1997.
12. M. Langsholt, M. Nordsveen, K. Lunde, Wall shear stress and mass transfer rates - important parameters in CO<sub>2</sub> corrosion, BHR Group 1997 Multiphase'97, : 537-552, 1997.
13. D. Macdonald, *The Development of Controlled Hydrodynamic Techniques for Corrosion Testing*. MTI Publications. 1986.
14. B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, *Corrosion Science*, 23 (4): 391-430, 1983.
15. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Editorial Prentice Hall, Inc., 1996.
16. Norma ASTM E-1019 - 02, Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys, Philadelphia, 2002.
17. Norma ASTM G1 - 03, Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. Philadelphia, 2003.

18. Norma ASTM G102-89, Calculation Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Philadelphia, 1989.
19. F. Giralt, O. Trass, Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet Part I. Transfer by Erosion, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 53 (10): 505-511, 1975.
20. D. Gabe, F. Walsh, The rotating cylinder electrode, Journal of Applied Electrochemistry, 13, 1983.
21. U. Lotz, Velocity effects in flow induced corrosion, Corrosion, Paper No. 27, 1990
22. U. Lotz, E. Heitz, Flow dependent corrosion. I. Current understanding of the mechanisms involved, Werkstoffe und Korrosion, 1983.
23. J. Postlethwaite, Direct Measurement of the Corrosion Current for Oxygen-Reduction Corrosion, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727, 1981.
24. D. Tromans, Modeling Oxygen-Controlled Corrosion of Steels in Hot Waters, Corrosion, 55 (10); 1999.
25. R. Perry, Chemicals Engineers Handbook, Editorial Mc Graw-Hill, Sexta edición, 1992.
26. R. Treyball, Operaciones de Transferencia de Masa, Editorial Mc Graw-Hill, Segunda edición, 1998.

27. D. A. Shaw, T. J. Hanratty, *AIChE Journal*, 23 (1): p. 28, 1977.
28. P. C. Singh, P. Mishra, *Chemical Engineering Science*, 35 (11): p. 1657, 1980.
29. H. Schlichting, *Boundary Layer Theory*, Editorial Mc Graw - Hill, New York, 1979.
30. B. T. Ellison, W. R. Schmeel, *Journal Electrochemical Society*, 125 (4): p. 524, 1978.
31. M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilke, *Journal Electrochemical Society*, 101 (6): p. 306, 1954.
32. D. C. Silverman, An approach for predicting velocity sensitive corrosion, *Corrosion*, Paper No. 13, 1990.
33. K. Denpo, H. Ogawa, Fluid Flow Effects on CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance of Oil Well Materials, *Corrosion*, 49 (6): 442-449, 1993.
34. G. Schmitt, U. Pankoke, Initiation of Flow Induced Localized Corrosion in Oil and Gas Production. Hydrodynamic Forces vs. Mechanical Properties of Corrosion Product Scales, 13<sup>th</sup> ICC, Paper 150.
35. U. Landau, Determination of Laminar and Turbulent Mass Transport Rates in Flow Cells by the Limiting Current Technique, *Lectures in Electrochemical Engineering*, 77 (204), 1981.

- 36.G. Ilevbare, J. Scully, Mass-Transport-Limited Oxygen Reducing Reaction on AA 2024-T3 and Selected Intermetallic Compounds in Chromate Containing Solutions, *Corrosion*, 56 (2), 2001.
- 37.D. Macdonald, Discussion on "Electrochemical Potential Measurements under simulated BWR Water Chemistry Conditions", *Corrosion*, 49 (2), 1993.
- 38.F. Song, D. Kirk, J. Graydon, D. Cormack, Effect of ferrous ion oxidation on corrosion of active iron under an aerated solution layer, *Corrosion*, 57 (2), 2002.
- 39.F. Giralt, O. Trass, Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet Part 2: Erosion and diffusional Transfer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54 (6): 148-155, 1976.
- 40.J. M. Esteban, G. S. Hickey, M. E. Orazem, The Impinging Jet electrode: Measurement of the Hydrodynamic Constant and Its Use for Evaluating Film Persistency, *Corrosion*, 46 (11): 896-901, 1990.
- 41.J. M. Flórez, S. Turgoose, Influence of Electrode Length on the Measurement of Cathodic Kinetics of Steel Corrosion in CO<sub>2</sub> Containing Solutions, Under Turbulent Flow Conditions, *Corrosion*, Paper No. 02490, 2002.
- 42.B. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté 1 ed., New York, 1992.
- 43.A. G. Ostroff, *Introduction to Oilfield Water Technology*, NACE, Editorial Prentice Hall, Houston, 1965.

44. G. Box, W. Hunter, S. Hunter, Estadística para investigadores, Editorial Reverté S. A., 1989.
45. Norma ASTM E112 – 96, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia, 1996.
46. M. Eisenberg, W. Tobias, R. Wilke, Journal of Electrochemistry Society, 101 (6): 306p, 1954.
47. D. Gabe, The Rotating Cylinder Electrode, Journal of Applied Electrochemistry, 4, 1974.
48. D. Gabe, G. Wilcox, J. González García, F. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998.
49. T. Ross, B. Hitchen, Some effects of electrolyte motion during corrosion, Corrosion Science, 1, 1961.
50. G. Wranglen, J. Berendson, G. Karlberg, Physico-Chemical Hydrodynamics, 1977.