UNIVERSIDAD VERACRUZANA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

Título:

“Estudio electroquímico de un acero inoxidable súper dúplex en agua de mar bajo condiciones de flujo turbulento”

TESIS

Para obtener el grado de:

“MAESTRIA EN INGENIERÍA DE CORROSIÓN”

Presenta:

ING. MARIA GABRIELA CRUZ HERNÁNDEZ

Asesor de tesis:

DR. RICARDO GALVÁN MARTÍNEZ

Co-asesor de tesis:

DR. RICARDO OROZCO CRUZ

Boca del Río, Veracruz a 19 de mayo de 2017.

Universidad Veracruzana
Instituto de Ingeniería / Veracruz-Boca del Río
Dirección

Boca del Río, Ver., 2 de mayo de 2017
DI202/17

A la Candidata al Grado
Ing. María Gabriela Cruz Hernández
Presente

En atención a su solicitud relativa, me es grato transcribir a usted a continuación el tema que aprobado por esta dirección propuso el Dr. Ricardo Galván Martínez, para que lo desarrolle como TESIS, para obtener el Grado de Maestra en Ingeniería de Corrosión.

TEMA

"Estudio electroquímico de un acero inoxidable súper dúplex en agua de mar bajo condiciones de flujo turbulento"

Dirección:
Av. S.S. Juan Pablo II s/n
Campus Mocambo,
Boca del Río, Ver.
C.P. 94294

Teléfonos:
(229) 775-20-00
Ext. 22214
22009

Correo Electrónico:
emontes@uv.mx

Índice

Capítulo I	Introducción, justificación, objetivos e hipótesis
Capítulo II	Marco Teórico
Capítulo III	Desarrollo Experimental
Capítulo IV	Resultados y Análisis
Capítulo V	Conclusiones
	Trabajos Futuros
	Bibliografía
	Glosario

Sin otro particular, me es grato reiterarle la seguridad de mi más atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E
"Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz"

Dra. Ma. Estela Montes Carmona
Directora

UNIVERSIDAD VERACRUZANA
INSTITUTO DE INGENIERIA

ccp. minutario
emc/vbg

AGRADECIMIENTOS

A Dios, tu amor y tu bondad no tienen fin, me permites sonreír antes mis logros que son resultado de tu ayuda, este trabajo de tesis ha sido una gran bendición en todo sentido y te lo agradezco, no cesan mis ganas de decir que es gracias a ti que esta meta está cumplida.

Gracias por estar presente no solo en esta etapa tan importante de mi vida, sino en todo momento ofreciéndome lo mejor, gracias por ser tan bueno.

A mi Mamá gracias por ser esa fuerza y motivación hacia mi vida, por ser siempre incondicional, por tu amor constante, por ser la promotora de mis sueños, por las lecciones de vida a tu lado, gracias por existir, este nuevo logro es una gran parte de ti, sabes que te amo infinitamente, que Dios te bendiga siempre.

A mi abue Marichuy gracias por ese ejemplo de fortaleza, por las palabras sabias justo en el momento indicado, por pedir por mí todas las noches, pero sobre todo por tanto amor, te amo.

A mi hermana Karen gracias por tu apoyo, por traer a la vida a Karim mi sobrino, y a ti Karim gracias por tu amor y tu cariño son los detonantes de mi felicidad, de mi esfuerzo, de mis ganas de buscar lo mejor para ti. A tu corta edad, me has enseñado y me sigues enseñando muchas cosas de esta vida. Fuiste una de mis motivaciones más grandes para concluir con éxito este proyecto de tesis.

A mi asesor de tesis Dr. Ricardo Galván Martínez, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica con un interés y una entrega que han sobrepasado, con mucho, todas las expectativas que, como alumna, deposité en su persona. Gracias por confiar en mí y en mis expectativas, por la oportunidad de desarrollar este tema de tesis, y sobre todo gracias por creer en mí, por la paciencia (poquita), por su tiempo (mucho) y por sus palabras de motivación, le agradezco con creces por apoyarme a lograr esta nueva meta, mi maestría.

La vida es hermosa y una de las principales características de esta hermosura es que la podemos compartir y disfrutar con quienes amamos, podemos ayudar y guiar a muchas personas si ellas lo permiten, pero también podemos ser ayudados y guiados durante nuestra vida; por esto mismo quiero exaltar la labor de todos mis amigos, Jessy, Alexis, Omar, Gaby, Mercedes, Isaí, así como todos aquellos que estuvieron presentes durante toda o la mayor parte de la realización y desarrollo de esta tesis, gracias aquellos que con decencia realizaron aportes a esta, gracias a todos.

El desarrollo de esta tesis no lo puedo catalogar como algo fácil, pero lo que sí puedo hacer, es afirmar que durante todo este tiempo pude disfrutar de cada momento, que cada investigación, congreso y proyectos que se realizaron dentro esta, lo disfruté mucho, y no fue porque simplemente me dispuse a que así fuera, fue porque mis amigos siempre estuvieron ahí, fue porque la vida misma me demostró que de las cosas y actos que yo realice, serán los mismos que harán conmigo.

Siembra una buena y sincera amistad, y muy probablemente el tiempo te permitirá disfrutar de una agradable cosecha.

Al cuerpo académico del Instituto de Ingeniería, al Dr. Ricardo Orozco Cruz, Dr. Leandro García González, Dr. Erick Edgar Maldonado Bandala, Dr. Gonzalo Galicia Aguilar, Dr. José Luis Ramírez Reyes, fueron pieza fundamental durante mi formación a lo largo de la maestría, gracias por sus conocimientos compartidos y por las lecciones fuera y dentro de clases, gracias totales.

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la confianza en mí a través de la beca otorgada, para la realización de este proyecto de tesis.

¿Cómo que si puedo? Para el que cree, todo es posible.
Marcos 9:23.

Así dice la escritura: todo el que confié en él, no será jamás defraudado.
Romanos 10:11.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS ix

ÍNDICE DE FIGURAS xi

NOMENCLATURA xix

RESUMEN xxii

ABSTRACT xxiii

INTRODUCCIÓN 1

JUSTIFICACIÓN 4

OBJETIVOS 6

OBJETIVO GENERAL....6

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 6

HIPÓTESIS 7

1. MARCO TEORICO 8

1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE CORROSIÓN 9

1.1.1 CAMPOS CIENTÍFICOS 9

1.1.2 IMPACTO ECONÓMICO DE LA CORROSIÓN 10

1.1.3 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA 11

1.1.4 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN 12

1.2 TERMODINAMICA DE LA CORROSIÓN 15

1.2.1 POTENCIAL DE ELECTRODO 16

1.2.2 SERIE DE FUERZA ELECTROMOTRIZ 17

1.2.3 DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO 19

1.2.4 ELECTRODOS DE REFERENCIA 19

1.2.5 DIAGRAMA POURBAIX 21

1.3 CINÉTICA DE CORROSIÓN 22

1.3.1 VELOCIDAD DE CORROSIÓN (LEYES DE FARADAY) 23

1.3.2 LEY DE TAFEL 24

1.3.3 POTENCIAL MIXTO 25

1.3.4 TIPOS DE POLARIZACIONES 26

1.4 ACERO SÚPER DÚPLEX 26

1.4.1 DESARROLLO DEL ACERO SÚPER DÚPLEX 26

1.4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES 28

1.5 FLUJO DE FLUIDOS 29

1.5.1 TIPOS DE FLUJOS 29

1.6 ESFUERZO DE CORTE 30

1.7 EFECTOS DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA CORROSIÓN 31

1.8 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO 32

1.9 EXPRESIONES DE TRASFERENCIA DE MASA EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO 34

1.10 GRUPOS ADIMENSIONALES 34

1.11 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS 36

1.11.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p) 36

1.11.2 CURVA DE POLARIZACIÓN 37

1.11.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) 39

1.11.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE) 47

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL 53

2.1 MATERIAL Y EQUIPO 54

2.2 PREPARACIÓN DEL MEDIO DE PRUEBA 55

2.3 ARREGLO EXPERIMENTAL 55

2.4 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS 57

2.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL 58

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS 59

3.1 Ecorr CON RESPECTO AL TIEMPO 60

3.1.1 ANÁLISIS 60

3.2 SEGUIMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACION (R_p) CON RESPECTO AL TIEMPO. 61

3.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN. 65

3.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN TOTAL 66

3.3.2 PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS FIGURAS 16 A LA 19 68

3.3.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN 69

3.3.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS 70

3.3.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICAS 71

3.4 VELOCIDAD PERIFÉRICA 72

3.4.1 ANÁLISIS 73

3.5 Ecorr CON RESPECTO A LA VELOCIDAD PERIFÉRICA. 73

3.5.1 ANÁLISIS 73

3.6 DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA 74

3.6.1 ANÁLISIS 75

3.7 DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA EXPERIMENTAL CON RESPECTO A LA DENSIDAD DE CORRIENTE TEÓRICA 75

3.7.1 ANÁLISIS 76

3.8 ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN POR NÚMEROS ADIMENSIONALES 77

3.8.1 NÚMERO DE REYNOLDS 77

3.8.2 COEFICIENTE DE TRASFERENCIA DE MASA Y NÚMERO DE SHERWOOD 78

3.9 ESFUERZO DE CORTE.....79

3.9.1 ANÁLISIS 80

3.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIE. 80

3.10.1 ANÁLISIS 80

3.10.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE EIE USANDO CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES. 98

3.11 RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE) 102

3.11.1 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE TRANSIENTES DE RE EN CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO (1000, 3000 Y 5000 RPM). 102

3.11.2 ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN 110

3.11.3 RESISTENCIA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO (RN) 113

3.12 CORRELACIÓN DE LAS VCORR OBTENIDAS EN LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP), ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) Y RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE). 114

3.12.1 ANÁLISIS 118

3.13 ANÁLISIS SUPERFICIAL.....1199

3.13.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) 1199

4. CONCLUSIONES

1245

TRABAJOS FUTUROS 127

LOGROS OBTENIDOS 128

BIBLIOGRAFÍA
12532

ANEXOS 138

GLOSARIO 164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Serie FEM de acuerdo a los potenciales estándar (E^o) de reducción para algunos metales. 18

Tabla 2. Características del electrodo de cilindro rotatorio. 33

Tabla 3. Grupos adimensionales comunes utilizados en trasporte de materia electroquímica. 35

Tabla 4. Elementos de un circuito eléctrico..... 41

Tabla 5. Principales circuitos equivalentes que representan una interface electroquímica. (Gamry Instruments, 2010)..... 42

Tabla 7. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 16 a la 19. 68

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas, mediante los CEE de la tabla 5. 99

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (1000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5..... 99

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (3000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5..... 100

Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (5000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5..... 100

Tabla 12. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 1..... 139

Tabla 13. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 2..... 140

Tabla 14. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 1..... 141

Tabla 15. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 2..... 141

Tabla 16. V_{corr} del acero súper dúplex inmersa en AM, obtenida por EIE. 152

Tabla 17. Índice de localización obtenido para cada condición y tiempo de inmersión del acero súper dúplex en AM. 160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix del hierro en agua pura a 25°C. 22

Figura 2. Diagrama de Tafel. 25

Figura 3. Flujo laminar del fluido entre dos platos. 30

Figura 4. Diagrama de Evans de un sistema de corrosión. 38

Figura 5. Vector resultante del Voltaje y la corriente. 40

Figura 6. Representación de la impedancia mediante un diagrama de Nyquist 44

Figura 7. Representación de impedancia mediante Bode, ángulo de fase (a) y módulo de impedancia (b). 44

Figura 8. Electrodos de acero súper dúplex. 54

Figura 9. ECR PINE (a) Rotor del ECR y unidad de control, (b) punta del ECR (fácilmente desmontable para sustituir la muestra de metal). 54

Figura 10 Montaje de la Celda experimental en el Cilindro rotatorio (ECR). 56

Figura 11. Arreglo experimental usado para la medición de Ruido en condiciones de Flujo Turbulento. 57

Figura 12. Comportamiento del E_{corr} con respecto al tiempo del acero súper dúplex UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de flujo. 60

Figura 13. V_{corr} obtenida de R_p, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas (a) y condiciones de flujo turbulento 1000 (b), 3000 (c), 5000 (d) y 7000 rpm (e). 62

Figura 14. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 1 en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y7000 rpm). 63

Figura 15. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 1 del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm). 65

Figura 16. Curva de polarización total del SSD en AM a condiciones estáticas (a) y bajo una velocidad de flujo de 100 rpm (b). 66

Figura 17. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 1000 rpm (a) y 2000 rpm (b). 66

Figura 18. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 3000 rpm (a) y 4000 rpm (b). 67

Figura 19. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 5000 rpm (a) y 7000 rpm (b). 67

Figura 20. Comportamiento de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo del SSD. 69

Figura 21. Curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm) del acero súper dúplex UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética. 70

Figura 22. Curvas de polarización catódica del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de rotación (rpm). 71

Figura 23. Número de Reynolds con respecto a la velocidad de rotación y su equivalencia en velocidad periférica. 72

Figura 24. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica del ECR. 73

Figura 25. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del ECR. 74

Figura 26. Densidad de corriente catódica experimental ($i_{cat-exp}$) y densidad de corriente teórica obtenida por Eisenberg (i_{o_2-teor}) en función de la velocidad rotacional periférica del ECR. 76

Figura 27. Comportamiento de la corriente catódica con respecto al número de Reynolds. 77

Figura 28. Comportamiento del coeficiente de trasferencia de masa con respecto al número de Reynolds (a) y Comportamiento del número de Sherwood con respeto al número de Reynolds (b). 78

Figura 29. Esfuerzo de corte con respecto al número de Reynolds. 79

Figura 30. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 81

Figura 31 Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el acero súper dúplex inmerso en AM a condición estáticas a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 83

Figura 32. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el Acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 84

Figura 33. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 85

Figura 34. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el Acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 86

Figura 35. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 87

Figura 36. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) (θ vs f), para el Acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 89

Figura 37. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 90

Figura 38. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (θ vs f) (b), para el Acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 92

Figura 39. Diagrama de Nyquist para el acero súper dúplex inmerso en AM a tiempo 0h de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 RPM (a) y acercamiento de la figura 39(a) a bajas frecuencias (b). 93

Figura 40. Diagrama de Nyquist para el SSD inmerso en AM a tiempo 24h de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y acercamiento de la fig. 40(a) a bajas frecuencias (b). 94

Figura 41. Diagrama de Nyquist para el SSD inmerso en AM a tiempo 2 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y acercamiento de la fig. 41(a) a bajas frecuencias (b). 95

Figura 42. Diagrama de Nyquist para el SSD inmerso en AM a tiempo 3 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y acercamiento de la fig. 42(a) a bajas frecuencias (b). 95

Figura 43. Diagrama de Nyquist para el SSD inmerso en AM a tiempo 4 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 y acercamiento de la fig. 43(a) a bajas frecuencias (b). 96

Figura 44. Diagrama de Nyquist para el SSD inmerso en AM a tiempo 5 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 (a) y acercamiento de la fig. 44 (a) a bajas frecuencias (b). 97

Figura 45. Velocidad de corrosión obtenida por EIE a condiciones estáticas y de flujo (1000, 3000 y 5000 RPM). 101

Figura 46. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a), (b), (c) y (d) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones estáticas. 103

Figura 47. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (e), (f), (g) y (h) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones estáticas. 104

Figura 48. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 5 días, en condiciones de flujo turbulento (1000RPM). 106

Figura 49. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a), (b), (c) y (d) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM). 107

Figura 50 Transientes de corriente del RE con respecto al tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (3000RPM). 108

Figura 51. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM). 109

Figura 52. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (5000RPM). 109

Figura 53. Índice de localización del Acero súper dúplex inmerso en AM correspondientes al seguimiento de 120 h de exposición bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM) (a) y el acercamiento de esta figura (b). 111

Figura 54. V_{corr} obtenida a partir de R_n, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm). 113

Figura 55. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de RPL y EIE en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 1000 RPM. 115

Figura 56. Acercamiento de la Figura 55, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de Re en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 1000 RPM. 115

Figura 57. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de RPL y EIE en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 3000 RPM. 116

Figura 58. Acercamiento de la Figura 57, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de Re en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 3000 RPM. 116

Figura 59. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de RPL y EIE en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 5000 RPM. 117

Figura 60. Acercamiento de la Figura 59, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de Re en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 5000 RPM. 117

Figura 61. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, a condiciones estáticas, (a) 1000x, (b) 1500x, (c) 5000x y (d) 10000x. 120

Figura 62. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo 1000 RPM, (a), (b) 1000x, (c) 1500x, (d) 5000x y (e), (f) 10000x. 121

Figura 63. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo 5000 RPM, (a), (b) 1000x, (c) 1500x, (d) 5000x y (e), (f) 10000x. 123

Figura 64. Prueba 2, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm) del acero súper dúplex UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética. 138

Figura 65. Prueba 2, curvas de polarización catódica del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de rotación (rpm). 138

Figura 66. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 2 en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y7000 rpm). 139

Figura 67. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 2 en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y7000 rpm). 140

Figura 68. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión. 142

Figura 69. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión. 142

Figura 70. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión. 142

Figura 71. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión. 143

Figura 72. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h)..... 143

Figura 73. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 144

Figura 74. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días)..... 145

Figura 75. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 146

Figura 76. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 147

Figura 77. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 148

Figura 78. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 149

Figura 79. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 150

Figura 80. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días). 151

Figura 81. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h). 152

Figura 82. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a), (b), (c) y (d) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones estáticas. 153

Figura 83. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (e), (f), (g) y (h) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones estáticas. 154

Figura 84. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética a condiciones estáticas. 155

Figura 85. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 5 días, en condiciones de flujo turbulento (1000RPM). 155

Figura 86. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (1000 RPM). 156

Figura 87. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0 y 6 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM). 156

Figura 88. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM). 157

Figura 89. Transientes de corriente del RE con respecto al tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (3000RPM). 157

Figura 90. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (3000 RPM). 158

Figura 91. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM). 158

Figura 92. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (5000RPM). 159

Figura 93. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (3000 RPM). 159

Figura 94. Índice de localización del Acero súper dúplex inmerso en AM correspondientes al seguimiento de 120 h de exposición bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM) (a) y acercamiento de la figura (b)..... 160

Figura 95 V_{corr} obtenida a partir de Re, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm). 161

Figura 96. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión a condiciones estáticas. 161

Figura 97. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (1000 RPM). 162

Figura 98. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (3000 RPM). 162

Figura 99. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (5000 RPM). 163

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
A	Área superficial	cm^2
ASTM	American Society for Testing Materials	
SSD	Acero Inoxidable Súper Dúplex	
B	Pendiente de Tafel	V/década
b_a	Pendiente de Tafel anódica	V/década
b_C	Pendiente de Tafel catódica	V/década
CP	Curvas de polarización	
CPT	Curvas de polarización totales	
CPC	Curvas de polarización catódicas	
CPA	Curvas de Polarización anódicas.	
C_i	Concentración en la especie i	mol/m^3
$C_{b,i}$	Concentración de la especie i en el seno de la solución	mol/m^3
D	Diámetro de las muestras de acero	cm
D_i	Coeficiente de difusión de la especie i	m^2/s
d_{ECR}	Diámetro del ECR	
E	Potencial electroquímico	V
E_{corr}	Potencial de corrosión	V
E°	Potencial estándar	V
EA	Electrodo auxiliar	

AM	Agua de mar sintética	
ER	Electrodo de referencia	
EW	Electrodo de trabajo	
F	Constante de Faraday	C/mol
G	Energía libre de Gibbs	J/mol
H^+	Ion hidrógeno	
H_2	Hidrógeno gas	
I	Densidad de corriente	A/cm^2
i_o	Densidad de corriente de intercambio	A/cm^2
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	A/cm^2
i_t	Densidad de corriente total	A/cm^2
i_{lim}	Densidad de corriente limite	A/cm^2
K_i	Coeficiente de trasferencia de masa de la especie i	m/s
L	Longitud	cm
M	Metal	
M	Masa	gr
N	Numero de electrones intercambiados en la reacción	
O_2	Oxígeno molecular	
OH^-	Ion hidroxilo	
PIB	Producto interno bruto	
R	Constante universal de los gases	J/K mol

Re	Numero de Reynolds	Adimensional
Rpm	Revoluciones por minuto	rpm
Sc_i	Numero de Schmidt de la especie i	Adimensional
Sh_i	Numero de Sherwood de la especie i	Adimensional
T	Tiempo	s
T	Temperatura	°C
UNS	Unified Numbering Systems	
V_{corr}	Velocidad de corrosión	mm/año
B	Constante de Stern – Geary	V
ΔG	Cambio en la en energía libre	J/mol
η	Sobrepotencial	V
η_{act}	Polarización por activación	V
η_{dif}	Polarización por difusión	V
η_{Res}	Polarización por resistencia	V
μ	Viscosidad	Kg/ m*s
N	Viscosidad cinemática	m^2/s
P	Densidad	Kg/m^3
υ	Velocidad periférica	m/s
μ_i	Potencial químico	V
τ_{yx}	Esfuerzo de corte	N/m^2
τ_w	Esfuerzo de corte de la pared	N/m^2

RESUMEN

Los aceros inoxidables súper dúplex, austeno-ferríticos se han convertido en aleaciones de uso creciente en las industrias químicas, derivados del petróleo, de la pulpa y el papel, así como en aplicaciones de generación de energía, etc. Sus ventajas, respecto a los austeníticos, con los cuales compiten, se refieren a una mayor resistencia mecánica aunadas a una superior resistencia a la corrosión localizada (picadura e intersticios), y a la corrosión bajo tensiones en medios que contienen cloruros. En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto que tiene la composición del electrolito y el flujo turbulento, sobre la cinética electroquímica del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en condiciones estáticas y de flujo turbulento. Se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) con el fin de controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema en estudio. La metodología se llevó a cabo con un arreglo típico de tres electrodos para medir los parámetros de la corrosión, un electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia, una varilla de grafito como Electrodo Auxiliar y cilindros de acero súper dúplex como Electrodos de Trabajo. Se realizaron las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización lineal (Rp), Ruido Electroquímico (RE), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización (CP) para analizar el fenómeno de corrosión, las mediciones electroquímicas tuvieron un tiempo total de inmersión de 5 días. Los resultados de las técnicas electroquímicas mostraron que la velocidad de corrosión (V_{corr}) disminuyó a medida que aumentó las condiciones de flujo turbulento y la mayor V_{corr} se obtuvo a condiciones estáticas. El mecanismo de corrosión que se presentó fue el de celdas de aireación diferencial (diferencia de concentración de oxígeno). Además el proceso de corrosión o de transferencia de carga se vio afectado por un proceso de transferencia de masa, y de acuerdo a la ecuación de Eisenberg es posible decir que la transferencia de masa solo tuvo influencia sobre la reducción del oxígeno a condiciones estáticas y de flujo turbulento en las velocidades de 100, 1000 y 2000 rpm; en velocidades superiores, el flujo turbulento no afectó la reducción del oxígeno. Se realizó un análisis superficial de las muestras metálicas para determinar el tipo de corrosión que predominó en el sistema, dando como resultado una morfología del tipo localizada, específicamente del tipo picadura y hendidura. El resultado del análisis superficial se corroboró con los resultados de RE donde se pudo determinar el carácter localizado del proceso.

Palabras clave: acero súper dúplex, ECR, Curvas de polarización, Impedancia, flujo turbulento.

ABSTRACT

The super duplex stainless steel, austenitic – ferritic (SDSS), have become increasingly used alloys in the industries of chemical, oil, pulp and paper, as well as in power generation applications, etc. The advantages with respect of the austenitic stainless steel, are that the SDSS has higher mechanical and corrosion (pitting and crevice corrosion form) resistance than these austenitic stainless steel. In addition, the SDSS has better properties against to the stress corrosion cracking in an environment to contain chlorides. This research shows the effects of the electrolyte composition (chlorides ions) and turbulent flow conditions on the electrochemical kinetics of the SDSS inmersed in synthetic seawater at room temperature, atmospheric pressure, static conditions and different turbulent flow conditions. In order to control the hydrodynamic conditions of the corrosion phenomenon, a rotary cylinder electrode (RCE) was used. The experimental set up was carried out using a typical three electrodes electrochemical cell, where a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode, a sintered graphite bar as auxiliary electrode and cylinders of SDSS as working electrodes. In order to study the SDSS corrosion, the electrochemical techniques of lineal polarization resistance (LPR), potentiodynamic polarization curves (PPC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN) were used. The total exposure time was five days. The results of the electrochemical techniques shown that the corrosion rate (CR) decreased as the conditions of the turbulent flow conditions increased and the highest CR was obtained at static conditions. The corrosion mechanism was the differential aeration cells (difference in concentration oxygen). In addition, a mass transfer process affected the charge transfer process and according with the Eisenberg equation, is possible to say that at static conditions or 0 rpm and at the rotation speeds of 100, 1000 and 2000 rpm (turbulent flow), the mass transfer had influence on the oxygen reduction. At higher rotations speeds, this mass transfer process has not influenced on the oxygen reduction. A superficial analysis was made to the metallic samples in order to obtain the morphology that limited de total corrosion process, so that the corrosion forma found was a localized type, pitting and crevice corrosion. The results of superficial analysis were corroborated by the results of electrochemical noise, where a localized process was identified.

Palabras clave: super duplex stainless Steel, RCE, Polarization curve, Impedance, turbulent flow.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de investigación se estudiará el efecto que tiene el flujo turbulento, sobre la cinética electroquímica del acero súper dúplex; inmerso en agua de mar sintética en condiciones estáticas y de flujo turbulento.

La evaluación del acero súper dúplex; se llevará a cabo en el laboratorio simulando condiciones de flujo turbulento con ayuda del electrodo del cilindro rotatorio durante 120 horas, se evaluará mediante técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna, así como técnicas de caracterización de la morfología de la corrosión mediante microscopia electrónica de barrido. El objetivo es analizar la cinética del sistema, con la ayuda de las técnicas electroquímicas, para entender mejor la influencia del flujo turbulento en los procesos de corrosión del acero súper dúplex (Zeron) en agua de mar y en generar información en la selección de materiales producidos con un propósito específico. Es decir, aceros estructurales que presenten una mayor resistencia mecánica y a la corrosión.

La corrosión y el desgaste son unos de los principales mecanismos que afectan el desempeño, seguridad e integridad de los materiales.

Uno de los sectores industriales que en nuestro país presenta serios problemas de corrosión debido a la naturaleza de sus procesos (altas concentraciones de ácidos y bases a diferentes presiones y temperaturas) es la industria petrolera. Estas condiciones de proceso, hacen que materiales tales como el acero súper dúplex; característico por su resistencia al desgaste y corrosión, ya no puedan ofrecer una respuesta funcional y como consecuencia se tengan considerables pérdidas económicas por paros de línea de producción en las industrias, riesgos a la salud, y serios problemas de contaminación.

Los aceros de grados "súper" dúplex fueron diseñados especialmente para ser utilizados en medios marinos, químicos y aplicaciones petrolíferas como ductos para el trasporte de líquidos, puesto que se requieren elevadas características mecánicas y resistencia a la corrosión en medios extremadamente agresivos (IMOA, 2012). Estos aceros tienen muy buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

El desgaste y la corrosión son fenómenos complejos de degradación de los dispositivos y equipamiento industrial (por ejemplo, tuberías, calderas, intercambiadores de calor y bombas), están relacionados con factores hidrodinámicos, mecánicos, metalúrgicos y químicos que, al actuar de manera combinada, son responsables de los enormes gastos materiales, perdidas de horas hombre y baja productividad.

En la gran mayoría de los casos la corrosión en las industrias se da bajo condiciones de flujo turbulento y este a su vez incluye muchos parámetros como lo son la temperatura, geometría del electrodo, velocidad de flujo, acidez del medio electrolítico, etc.

En años recientes, la comunidad científica ha realizado muchos estudios sobre este tema, utilizando diferentes sistemas hidrodinámicos de evaluación tal es el caso de circuitos cerrados (loops), electrodo de impacto de chorro, electrodo de cilindro rotatorio etc., los cuales han sido utilizados en el estudio de procesos corrosivos bajo condiciones de flujo turbulento.

Actualmente, uno de los equipos más utilizado para simular las condiciones de flujo turbulento en laboratorio, es el electrodo de cilindro rotatorio (ECR). Este equipo tiene las características de una distribución uniforme de corriente y un perfil de velocidad con condiciones hidrodinámicas definidas. Además, el ECR requiere de pequeñas cantidades de fluido y permite las mediciones de parámetros electroquímicos (Valdéz, Shorr, 2013; Dawson, 2014).

El electrodo de trabajo maquinado en forma cilíndrica se acopla a un eje que rota de acuerdo a las rpm que se hayan ajustado en el controlador. Este permite variar la velocidad de su eje generando así cambios en la hidrodinámica del fluido, posee un motor de corriente directa y está conectado a un instrumento electroquímico permitiendo hacer medidas de corrosión.

Las correlaciones de grupos adimensionales se han introducido a estudios de corrosión debido a que proporciona expresiones para el trasporte de materia en términos de condiciones de flujo y las propiedades del trasporte del electrolito. Entre los números adimensionales más utilizados en este sistema, se pueden mencionar, el número de Reynolds, que define el tipo de flujo existente en el sistema, número de Sherwood, que define la velocidad de transferencia de masa y el número de Schmidt, que define las propiedades del transporte de masa del fluido (Galván Martínez R. 2004).

Dentro de las técnicas electroquímicas utilizadas en el laboratorio para el seguimiento de la corrosión se pueden mencionar, Resistencia a la polarización (R_p), curvas de polarización (CP), espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (RE).

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto del flujo, sobre muestras de acero súper dúplex (zeron 100) grado UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética mediante el uso de las técnicas electroquímicas que pueden proporcionar datos cinéticos, mecanisticos etc. que engloban los fenómenos corrosivos en tiempos relativamente cortos. De la misma forma permitió realizar el estudio de la cinética catódica de corrosión con el fin de obtener y analizar la velocidad de corrosión de este acero mediante las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización (R_p), curvas de polarización (CP), espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (RE) y a su vez identificar el tipo de proceso que se está llevando a cabo durante la exposición del material en el medio agresivo (polarización por activación, difusión o resistencia). También se implementó el cálculo de números adimensionales (Re y Sh) para analizar el trasporte de flujo y masa.

La evaluación experimental se llevó a cabo a nivel laboratorio mediante la simulación de condiciones de flujo empleando un electrodo de cilindro rotatorio (el cual es un sistema hidrodinámico usado actualmente en el estudio de procesos de corrosión expuestos a flujo turbulento) a condiciones de 0, 100, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 rpm.

JUSTIFICACIÓN

Los problemas de corrosión están afectando una gran cantidad de industrias, entre las cuales se pueden mencionar; las industrias químicas, petroleras, las generadoras de energía, plataformas o instalaciones costa afuera (plantas offshore), etc., esto debido a los riesgos y el impacto económico que este fenómeno conlleva.

El 1940 se inició la perforación en alta mar en el Golfo de México, lo cual consistía anteriormente en depósitos de petróleo costeros que eran accesibles desde los muelles, hoy en día las compañías de petróleo pueden elegir entre una variedad de métodos y perforar cualquier lugar a casi cualquier profundidad.

Existen alrededor de 25,000 millas activas de tuberías de petróleo y gas en el lecho marino del Golfo de México (Intergovernmental Martime Consultative Organisation, 1979), conexiones de plataformas y miles de pozos para la instalación de almacenamiento, procesamiento y distribución costera. Gran parte de esta infraestructura se está deteriorando.

El efecto combinado del desgaste y la corrosión o simplemente desgaste corrosivo, constituye el 51% (Nace, 2005), de las causas de falla de la infraestructura operacional y/o procesos en el sector industrial, por lo que se sitúa en el quinto puesto de los mecanismos de degradación más importantes en los términos de costo por fallo.

Recientemente este problema está adquiriendo auge en la industria petrolera y por ende ha crecido el interés por los estudios de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento. La mayoría de los estudios de corrosión de aceros se han desarrollado bajo condiciones estáticas, sin embargo, en la mayoría de los casos reales, la corrosión en las industrias se presenta bajo el predominio del flujo turbulento, lo cual incrementa el riesgo de fallas y consecuentemente conlleva a pérdidas de propiedades mecánicas, materia, económicas, y daños al medio ambiente. Cabe mencionar que existen diversos análisis de corrosión que se llevan a cabo bajo condiciones de flujo no controladas del régimen.

La selección adecuada de materiales generados para un propósito específico es parte de las medidas de prevención de la corrosión, lo que se quiere lograr con ellos es que los aceros estructurales brinden mejores propiedades para un desempeño óptimo bajo las condiciones de dicho medio agresivo. El estudio de la corrosión de las estructuras bajo el control de flujo turbulento

requiere de información cinética del proceso de corrosión para el establecimiento de estrategias óptimas de prevención, control y mantenimiento. Por ello es importante la generación de información técnico-científica sobre el proceso de corrosión de los aceros súper dúplex bajo condiciones de flujo turbulento, ya que es sumamente fundamental para las industrias.

Debido a dichos requerimientos se planteó la realización del presente trabajo de investigación, en el cual se evaluará el comportamiento de un acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de flujo mediante las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización (R_p), curvas de polarización (CP), espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (RE).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar la cinética de la corrosión del acero súper dúplex (Zeron) grado UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas y de flujo turbulento (100, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 rpm) mediante las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización (R_p), Curvas de Polarización (CP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (RE) a temperatura ambiente y presión atmosférica (puerto de Veracruz).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar una revisión bibliográfica de información técnico–científica relacionada con el tema de corrosión en ambientes con flujo, utilizando un acero súper dúplex.
- Aplicar las técnicas electroquímicas de RP, CP, EIE y RE en el estudio del fenómeno de corrosión de acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas, y diferentes velocidades de flujo (100, 1000, 2000, 3000, 5000 y 7000 RPM)
- Realizar un análisis de la cinética catódica del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética bajo diferentes velocidades de flujo mediante curvas de polarización catódica.
- Determinar la influencia que tienen el flujo turbulento en la corrosión del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética.
- Aplicar la ecuación de Eisenberg para la determinación y confirmación del reactivo catódico que este reduciéndose en la reacción global de corrosión.
- Realizar un análisis comparativo de la cinética de corrosión obtenidas con las diferentes técnicas electroquímicas.
- Realizar un análisis superficial utilizando, Microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar el tipo de ataque corrosivo que sufre el acero súper dúplex inmersa en agua de mar sintética, a condiciones estáticas y de flujo.
- Difundir los resultados del trabajo de investigación, en un congreso de carácter nacional y un artículo arbitrado.

HIPÓTESIS

La cinética de corrosión de un acero súper dúplex en agua de mar sintética se ve afectada con la presencia de flujo turbulento debido al esfuerzo de corte generado por el fluido en movimiento sobre la película de productos de corrosión y, al efecto de dicho flujo sobre el suministro del oxígeno en la reacción catódica.

1. MARCO TEORICO

1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE CORROSIÓN

El termino corrosión se aplica a aquellos procesos que conducen a la destrucción o deterioro del metal de manera química o electroquímica debido a la interacción con su entorno propiciando la pérdida de masa y propiedades mecánicas.

La corrosión de los metales podría ser considerada como la metalurgia extractiva en sentido inverso (figura 1). La metalurgia extractiva es un proceso el cual se ocupa principalmente de la obtención del metal, el cual posteriormente entra a una fase de corrosión ya que tiende a regresar a su estado basal (Fontana M.G, 2005).

El costo y la resistencia a la corrosión, por lo general, son las propiedades más importantes en la mayoría de aplicaciones de ingeniería.

1.1.1 CAMPOS CIENTÍFICOS

La resistencia a la corrosión o resistencia química depende de muchos factores. El estudio completo requiere del conocimiento de varios campos científicos como electroquímica, metalurgia, termodinámica y fisicoquímica. Estas dos últimas son de gran importancia en la comprensión y el control de la corrosión.

Los factores metalúrgicos con frecuencia tienen una influencia pronunciada sobre la resistencia a la corrosión. En muchos casos, la estructura metalúrgica de las aleaciones puede ser controlada para reducir el ataque de la corrosión. La fisicoquímica y sus diferentes disciplinas son más útiles para el estudio de los mecanismos de las reacciones de corrosión, las condiciones de superficie de metales y otras propiedades básicas.

Antes de entrar de lleno en el tema es necesario tener conocimientos sobre la ciencia de la corrosión (el estudio científico de los procesos físicos, químicos, electroquímicos y metalúrgicos que ocurren durante el proceso de corrosión) y sobre la ingeniería de la corrosión (el diseño y aplicación de métodos para la prevención de la corrosión) para tener un óptimo control del fenómeno.

1.1.2 IMPACTO ECONÓMICO DE LA CORROSIÓN

El impacto económico se divide en costos directos e indirectos.

Los costos directos son aquellos generados por corrosión que son cuantificables y representan gastos menores. Estos pueden ser (Genescá & Ávila, 2013; Talbot & Talbot, 2007):

- Materiales
- Mano de obra
- Sistemas de detección
- Sistemas de protección

Los costos indirectos son aquellos que son cuantificables y representan mayores gastos. Estos están conformados por:

- Paro de planta
- Perdidas de producto
- Perdidas de eficiencia
- Contaminación
- Responsabilidad legal

En 1954, la corrosión por tuberías subterráneas causo en Estados Unidos pérdidas estimadas entre 500 y 2000 millones de dólares por año. En 1956, en Gran Bretaña se estimaron gastos ocasionados por este fenómeno de 20 millones de libras esterlinas (Videla, Salvarezza, 1984).

En 1976, se realizó un estudio más detallado referente al impacto económico en Estados Unidos, el cual arrojo costo por corrosión alrededor de 70,000 millones de dólares (Jones, 1996). En 1978 estudios realizados por Batelle ("Proyecto efectos económicos de la corrosión metálica en USA") y el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, determinaron que los costos de corrosión en ese momento eran de 82,000 millones de dólares (C.E.P., 1998).

En 1982, el departamento de comercio de Estados Unidos reporto que los costos de corrosión eran de 126,000 millones de dólares (Jones, 1996). Para 1995 los costos de corrosión en este país oscilaban entre los 276 y 300 mil millones de dólares, aproximadamente en 4% del producto interno bruto (PIB) (CC Technologies of Dublín, NACE international, 2003).

En 1996, de nueva cuenta Batelle ahora con la industria especializada del acero de Norte América, estimaron que los costos de corrosión en Estados Unidos eran alrededor de 300,000 millones de dólares a manera de actualización del estudio realizado en 1978.

En 2005 en Estados Unidos, se estimó que los costos de corrosión en ese momento eran de 500 billones de dólares, representado del 4 al 6% del PIB.

Actualmente en México no se tiene un estudio acerca de los costos de corrosión, pero asumiendo que tuviera un comportamiento como el de países industrializados como lo es Estados Unidos, debe de ser de suma importancia realizar hincapié en este fenómeno.

1.1.3 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

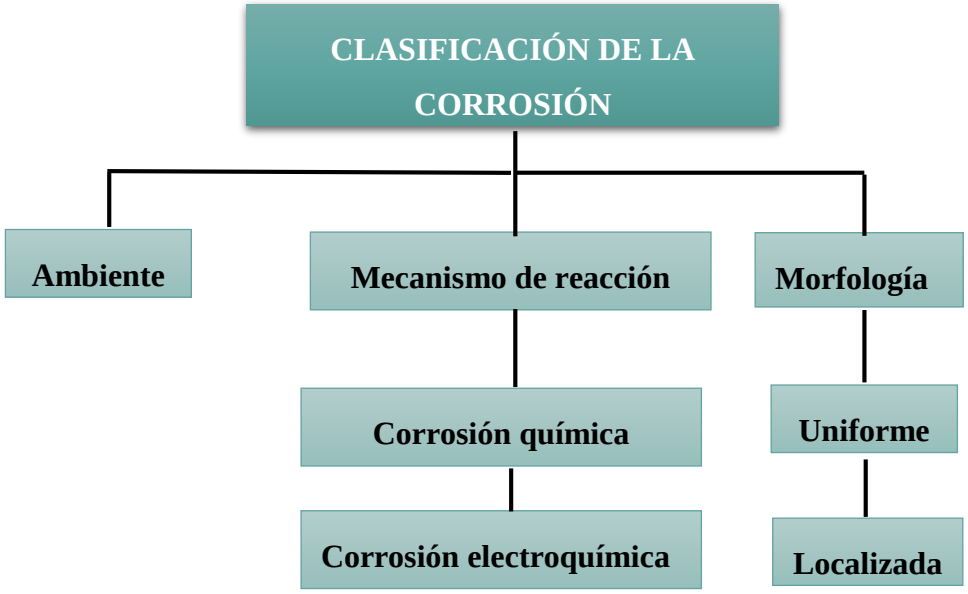
En la corrosión como un proceso electroquímico, podemos ubicar al ánodo como el electrodo a través del cual se generan iones positivos los cuales migran a través de la solución electrolítica y el cátodo como el electrodo a través del cual se reduce una especie electropositiva (Fontana M.G., 2005).

Llevándose a cabo la reacción anódica (oxidación) y la reacción catódica (reducción), por consiguiente, para que se lleve a cabo el proceso de corrosión es necesario que se presenten 4 puntos clave (Roberge, 2012; Fontana, 2005):

- Reacción anódica { $M° \rightarrow M^{n+} + ne^-$
- Reacción catódica { $X^{n+} + ne^- \rightarrow X°$
- Conductor eléctrico
- Conductor iónico

1.1.4 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN

La corrosión se clasifica en tres parámetros como se muestra en el siguiente esquema:



La corrosión por el ambiente se presenta cuando el metal está expuesto a diversas condiciones ambientales como la temperatura, humedad, ambientes salinos, contaminantes, entre otros.

La corrosión química (corrosión seca) se lleva a cabo a altas temperaturas en ausencia del conductor iónico y por ende no hay trasferencia de electrones, se estudia haciendo una evaluación del crecimiento de óxidos. La corrosión electroquímica se lleva a cabo en un medio acuoso, siempre hay una reacción anódica, una reacción catódica, un conductor eléctrico, un conductor iónico y se lleva acabo adecuadamente con un 70% de humedad (West, 1986).

Es conveniente clasificar la corrosión por las formas en que se manifiesta, la base para esta clasificación es la apariencia del metal corroído, sus características, mecanismos y medidas preventivas; las formas de corrosión son únicas, pero todas ellas se relacionan entre sí.

El ataque uniforme es la forma más común de la corrosión, normalmente se caracteriza por una reacción química o electroquímica que se produce de manera uniforme sobre toda la superficie expuesta. El metal se vuelve más delgado y eventualmente falla. Este ataque representa la mayor destrucción de metal en base a tonelaje, sin embargo, no es de gran preocupación desde el punto

de vista técnico, debido a que la vida de los equipos puede ser estimada con precisión. El ataque uniforme puede prevenirse o reducirse con los materiales adecuados, incluyendo revestimientos, inhibidores y protección catódica.

Las otras formas de corrosión son considerablemente más difíciles de predecir por ello se clasifican como corrosión localizada. Este ataque se limita a las zonas o partes de una estructura específica y como resultado, tienden a causar fallos inesperados o prematuros de plantas, máquinas o herramientas.

La corrosión localizada se subdivide en corrosión por picadura, corrosión por hendidura, corrosión galvánica, corrosión microbiológica, corrosión agrietamiento asistida por esfuerzo, corrosión fatiga, corrosión intergranular y corrosión cavitación (Huerta, 2012; Jones, 1996; Roberge, 2012).

Corrosión por picadura. Se caracteriza por ser un ataque extremadamente localizado que requiere una superficie pasivada, caracterizado por hoyos o cavidades. La pérdida de peso en este ataque es despreciable por lo cual se detecta cuando ya ha perforado el material. Puede iniciar cuando hay rompimiento de la película pasivada por acción mecánica o química, es un proceso auto catalítico y se puede controlar con una selección adecuada de materiales de acuerdo al medio al que estará expuesto, tratamientos superficiales de pasivación y el uso de inhibidores. (Roberge, 2007)

Corrosión por hendiduras. Ocurre dentro de resquicios y otras áreas protegidas de la superficie del metal expuestas a corrosión. Este tipo de ataque esta usualmente asociado con un pequeño volumen de solución estancado causado por agujeros, empaquetaduras, depósitos superficiales y grietas menores. Se da en uniones metal-metal, metal no metal y superficies. El mecanismo de este tipo de corrosión es la celda de aireación diferencial. Se controla sellando hendiduras, usando inhibidores y teniendo un mejor acabado superficial. (Davis, 2000)

Corrosión galvánica. Se presenta cuando dos metales diferentes están en contacto eléctrico en el mismo medio agresivo, en este caso un metal actuara como ánodo y el otro cátodo. El ánodo se corroe desprendiendo electrones los cuales viajan a través de la solución electrolítica protegiendo al cátodo. El comportamiento del par galvánico se puede determinar mediante la serie de fuerza electromotriz o por series galvánicas. Se controla con una selección adecuada de materiales, diseño del sistema, inhibidores, aislantes eléctricos y protección catódica. En este

ataque existen efectos debido a la relación área y distancia. Una relación de área desfavorable consiste en un gran cátodo y un ánodo pequeño y una relación de área favorable consiste en un gran ánodo y un cátodo pequeño. Para un flujo de corriente dada en la celda, la densidad de corriente es mayor para un electrodo pequeño que para una más grande. Cuanto mayor sea la densidad de corriente en un área anódica mayor es la velocidad de corrosión.

La aceleración de la corrosión debido a los efectos galvánicos, suele ser mayor cerca de la unión de los metales, el ataque disminuye al aumentar la distancia. La distancia afectada depende de la conductividad de la solución.

Corrosión microbiológica. Se presenta debido a la interacción microbiana y los procesos de corrosión, contribuyen ya sea produciendo sustancias agresivas por su metabolismo, originando celdas de aireación diferencial, destruyendo cubiertas protectoras sobre el metal o consumiendo sustancias inhibidoras. Se controla usando recubrimientos, protección catódica y biocidas (Videla, Salvarezza, 1984).

Corrosión agrietamiento asistido por esfuerzo. Es el resultado del efecto combinado entre corrosión y esfuerzo de tensión por ende se presenta en materiales que sufren un esfuerzo de tensión constante que se encuentra expuesto a un medio corrosivo. Los materiales duros son menos susceptibles y se requiere una especie química específica presente en el medio; la más común es el ion hidrógeno que se introduce en la estructura del metal produciendo una diferencia de presión ocasionando una grieta. (Baeckmann et al. 1997)

Corrosión fatiga. Se presenta en metales que sufren esfuerzo de tracción cíclico expuesto a un medio corrosivo, se caracteriza por la propagación discontinua de grietas. Tantos metales puros como aleaciones son susceptibles y no se requiere de un medio específico.

Corrosión intergranular. Es exclusiva del acero inoxidable, se produce a elevadas temperaturas (700-900°C) y el producto de corrosión en este caso es el carburo de cromo. Se caracteriza por segregar impurezas o disminuir la concentración de elementos pasivantes en los límites del grano al grado de desprenderlo o formar grietas y como consecuencia le proporciona una menor resistencia a la corrosión al metal. (Davis, 2000)

Corrosión cavitación. Se presenta cuando la velocidad de flujo es alta y hay un cambio brusco de presión, lo que permite la nucleación de burbujas de agua las cuales colapsan en la superficie del metal (implosión) destruyendo capas superficiales.

1.2 TERMODINAMICA DE LA CORROSIÓN

Los estudios y cálculos termodinámicos indican la dirección en que una reacción es espontánea. En el caso de la corrosión, los cálculos termodinámicos pueden determinar si la corrosión es teóricamente posible.

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente frente a otra que lo hace catódicamente. El conocimiento del potencial de electrodo es, por tanto, de mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite establecer cuáles son las regiones anódicas y las catódicas en un metal, o entre metales diferentes en contacto y precisar la mayor o menor tendencia termodinámica a la corrosión de cada metal o aleación.

En términos prácticos la energía libre se define como la energía máxima que puede obtenerse en un sistema para realizar un trabajo, el cual proporciona una medida de la fuerza impulsora de una reacción. Es necesario ampliar el concepto de energía libre cuando participan especies cargadas, así el potencial químico μi de tal especie aumenta con la energía eléctrica adicional ziFϕi, la cual posee debido a que tiene una carga ziF ya que está situada en un medio en donde al potencial eléctrico es ϕi, esto indica que es posible definir un potencial químico (West, 1986; Huerta, 2012):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_i \qquad (1)$$

Tal que la fuerza promotora es el cambio en energía libre electroquímica (esto es el cambio en la energía libre total del sistema).

$$\Sigma \tilde{G} = \Sigma n_i \tilde{\mu}_i (productos) - \Sigma n_i \tilde{\mu}_i (reactivos) \qquad (2)$$

El cambio de energía libre ΔG para una reacción química, puede expresarse en condiciones normales ΔG°, de la constante de los gases ideales R, de la temperatura T y de una constante ante la ley de acción de masas a presión constante K, a través de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RTlnK \qquad (3)$$

Para una reacción electroquímica el cambio de energía libre se puede expresar en función de la constante de Faraday (F), del número de electrones intercambiados (n) y del potencial al que tiene lugar el proceso (E), de acuerdo con la expresión (Bardal, 2004; Bradford, 2012):

$$\Delta G = nFE \qquad \text{Reacción catódica} \qquad (4)$$

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{Reacción anódica} \qquad (5)$$

Bajo condiciones estándar, la energía libre estándar ΔG° está directamente relacionado con la diferencia de potencial estándar a través de la celda, E°:

$$\Delta G° = nFE° \qquad (6)$$

Por lo tanto, se pueden igualar ambas expresiones:

$$\Delta G° + RTlnK = nFE \qquad (7)$$

$$E = \frac{\Delta G° + RTlnK}{nF} \qquad (8)$$

$$E = E° + \frac{RTlnK}{nF} \qquad (9)$$

$$E = E° + \frac{2.303RT}{nF}\log K \qquad (10)$$

Esta es una forma de la ecuación de Nernst más usual la cual regula el equilibrio en cualquier interfase de electrodo. Relaciona las diferencias de potencial a través de la interfase con un cambio de energía libre estándar y el término de actividad de las especies iónicas.

1.2.1 POTENCIAL DE ELECTRODO

Consideremos entonces un metal y una solución acuosa, al colocar las dos fases en contacto se forma una interfase con propiedades específicas. En esta región se produce una redistribución de carga eléctrica en la cual las partículas portadoras de carga (iones desde el metal a la solución, electrones desde los iones en solución al metal) deben pasar de una fase a la otra, o se acumulan como absorbatos (iones, moléculas dipolares) en la interfase. Como resultado, cada fase se carga eléctricamente originando una doble capa eléctrica, con una diferencia de potencial asociada llamada "potencial de electrodo" (Jones, 1996).

Las diferencias de potencial de media celda individuales se denominan potenciales individuales. Estos potenciales individuales no pueden medirse directamente, aunque sus valores

relativos pueden determinarse por separado con respeto a una media celda de referencia adecuada. Lo que se emplea más frecuente es el electrodo estándar de hidrógeno y los potenciales que se miden de esta manera se dice que se encuentran en la escala del electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

1.2.2 SERIE DE FUERZA ELECTROMOTRIZ

Cuando un metal (M1), en contacto con sus sales en disolución ($M1^{n+)}$ es medido en condiciones estándar contra otro metal diferente (M2) haciendo de igual manera contacto con sus sales ($M2^{n+}$), la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que desconocemos los valores absolutos de cada una de las interfases metal/solución (Genescá & Ávila, 2013). Es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal/solución, ya que, en el intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce.

Ante esta situación, se pensó en seleccionar arbitrariamente alguna interfase como patrón de referencia contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. Por simplicidad, se hace referencia a todos los potenciales contra el electrodo de hidrógeno (lamina de platino cubierta con negro de platino sumergida en una solución acida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmosfera), este potencial se toma como cero arbitrario de potenciales (Haynes, 2014)

A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno. A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se les llama la Serie de Fuerza Electromotriz (FEM), (Tabla 1).

Tabla 1. Serie FEM de acuerdo a los potenciales estándar (E^o) de reducción para algunos metales. (Pérez, 2004)

	Electrodo	Semireacción	E^o(v)
1	Pt $\|F^-(ac),F_2(g)$	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2.8650
2	Pt $\|Ce^{4+}(ac),Ce^{3+}(ac)$	$Ce^{4+}(ac) + 1e^- = Ce^{3+}(ac)$	1.6090
3	$Au^{3+}(ac)\|Au(s)$	$Au^{3+} + 3e^- = Au(s)$	1.4970
4	$Pt\|O_2(g)\|H^+(ac)$	$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- = 2H_2O(l)$	1.2290
5	Ag(s)|AgBr|Br-	AgBr(s) + 1e- = Ag(s) + Br-	0.0950
6	Pt(s)$\|Fe^{3+}(ac),Fe^{2+}(ac)$	$Fe^{3+}(ac) + 1\ e^- = Fe^{2+}(ac)$	0.7710
7	$Ag^+(ac)\|Ag(s)$	$Ag^+(ac) + 1e^- = Ag(s)$	0.7991
8	Hg(s)$\| Hg_2SO_4(s)\|SO_4^{2-}(ac)\|$	$Hg_2SO_4(s) + 2e^- = SO_4^{2-}(ac) + 2Hg(s)$	0.6141
9	$Pt\|O_2(g)\| HO^-(ac)$	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- = 4HO^-(ac)$	0.4011
10	Hg(s)$\|Hg_2Cl_2(s)\|Cl^-(ac)$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- = 2Hg(s) + Cl^-(ac)$	0.2667
11	Ag(s)|AgCl(s)|Cl-	$AgCl(s) + 1e^- = Ag(s) + Cl^-(ac)$	0.2223
12	$Pt\|H_2(g)\| 2H^+(ac)$	$2H+ + 2e^- = H_2(g)$	±0.0000
13	$Pt\|D_2(g)\|D^+(ac)$	$2D^+(ac) + 2e^- = D_2(g)$	–0.0034
14	$Fe^{3+}(ac)\|Fe(s)$	$Fe^{3+}(ac) + 3e^- = Fe(s)$	–0.0370
15	$Ni^{2+}(ac)\|Ni(s)$	$Ni^{2+}(ac) + 2e^- = Ni(s)$	–0.2500
16	$Pb(s)\|PbSO_4\|SO_4^{2-}(ac)$	$PbSO_4(s) + 2e^- = Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	–0.3505
17	$Fe^{2+}(ac)\|Fe(s)$	$Fe^{2+}(ac) + 2e^- = Fe(s)$	–0.4401
18	Zn2+(ac)|Zn(s)	$Zn(ac) + 2e^- = Zn(s)$	–0.7630
19	$Mn^{2+}(ac)\|Mn(s)$	$Mn^{2+}(ac) + 2e^- = Mn(s)$	–1.1790
20	$Mg^{2+}(ac)\|Mg(s)$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg(s)$	–2.3630
21	$Li^+(ac)\|Li(s)$	$Li^+(ac) + e^- = Li(s)$	–3.0450

1.2.3 DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO

En electroquímica, cuando el flujo de electrones generados en la reacción de disolución (oxidación) es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le denomina densidad de corriente de intercambio i_o, siendo una característica de un metal en equilibrio. Cada interfase tendrá una i_o característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal/solución para soltar y aceptar electrones, es decir, a mayor i_o, mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa. (Davis, 2000)

Por supuesto, como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto y, por lo tanto, será imposible medir la i_o en un instrumento. Si la corriente anódica se representa por $\vec{\imath}$ y la corriente catódica como $\overleftarrow{\imath}$, en el equilibrio, entonces se tiene (Bard & Faulkner, 1980; West, 1986; González, 1989):

$$\vec{\imath} = \overleftarrow{\imath} = i_0 \qquad (11)$$

Puesto que la densidad de corriente de intercambio es un parámetro que configura la cinética de una reacción electroquímica, cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones. (Peabody, 2001)

La velocidad neta del proceso de oxidación o anódico estará dada por:

$$i_a(neta) = \overleftarrow{\imath} - \vec{\imath} \qquad (12)$$

1.2.4 ELECTRODOS DE REFERENCIA

El electrodo de referencia se usa para medir el trabajo del potencial del electrodo que se está estudiando. Se dividen en electrodos de referencia primarios y secundarios (Genescá, 2013; Kelly, 2003).

El electrodo de referencia primario es el de hidrógeno, este electrodo consiste en una lámina de platino, tratada adecuadamente a fin de tener una gran área superficial específica, en contacto con una solución acida que contiene iones hidrogeno de actividad unitaria y en equilibrio con hidrógeno gaseoso puro a 1 atmosfera de presión; este potencial se toma como cero arbitrario de

potenciales. De este modo es posible clasificar los potenciales en una serie de fuerza electromotriz (FEM). La reacción de semicelda es la siguiente:

$$2H^+ + 2e^+ \rightleftarrows H_2 \quad (13)$$

$$E° = 0.000\ V \quad (14)$$

Las dificultades operativas con un electrodo de gas hidrógeno han motivado el desarrollo de otros electrodos patrones o de referencia más prácticos y versátiles que cumplan la condición de mantener su potencial fijo respecto al de hidrógeno llamados "electrodos de referencia secundarios". Los electrodos de referencia secundarios utilizados en la práctica se adaptan a las diferentes necesidades experimentales que surgen en el laboratorio y en el campo.

1.2.4.1 ELECTRODO DE Cu/CuSO₄

Este electrodo se compone de cobre metálico sumergido en sulfato de cobre saturado. Su uso principal es el de las medidas en el campo, para lo que el electrodo debe ser resistente al choque y de un tamaño grande para reducir al mínimo los errores de polarización. La reacción de semicelda es la siguiente:

$$CuSO_4 + 2e^- \rightleftarrows Cu° + SO_4^{2-} \quad (15)$$

$$E° = 0.340\ V \quad (16)$$

1.2.4.2 ELECTRODO Ag/AgCl

Este electrodo se prepara plateando, por electrolisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito una solución de NaCl o KCl, en la cual el hilo de Ag actúa como ánodo. Cuando el electrodo de lata se sumerge en una solución de cloruros se establece el siguiente equilibrio:

$$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl \quad (17)$$

$$E° = -0.222\ V \quad (18)$$

El potencial de este electrodo es más activo cuando mayor es la concentración de KCl en el puente salino, puesto que la concentración de Ag+ depende de la concentración de Cl^-. En KCl 0.1

N el valor es 0.288 V y se pueden obtener los potenciales a otras concentraciones de KCl sustituyendo en la ecuación de Nernst la correspondiente actividad o concentración del ion Cl^-.

1.2.4.3 ELECTRODO DE Hg/Hg_2Cl_2 (CALOMEL)

Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg_2Cl_2 en equilibrio con una disolución de KCl, que puede ser 0.1 N, 1 N o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. Este electrodo es el más utilizado a nivel laboratorio. La reacción de semicelda es la siguiente:

$$Hg^2Cl^2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^- \quad (19)$$

$$E° = -0.241\,V \quad (20)$$

1.2.5 DIAGRAMA POURBAIX

Existe una serie de hechos químicos o electroquímicos de los que informa la termodinámica que resultan muy útiles para el estudio de corrosión. Se sabe que un metal tendrá tendencia a pasar de la forma iónica por encima de un cierto valor de potencial, y que, por debajo de ese valor, la forma estable termodinámicamente es el metal en un estado elemental. Ese valor de potencial coincide con el de Nernst de equilibrio para el sistema correspondiente.

A partir de datos termodinámicos es posible conocer en qué condiciones de pH y potencial se forman productos solidos (óxidos o hidróxidos) que pueden influir de manera relevante sobre la cinética de corrosión.

De ello surge la idea de recopilar todos estos datos y exponerlos gráficamente en los llamados "diagramas de Pourbaix", en los cuales grafican todas las posibles reacciones químicas y electroquímicas que pueden ocurrir en un metal en presencia de agua, indicando las fases termodinámicamente estables, en función del potencial y el pH.

En estos diagramas aparecen una serie de líneas que representan tránsitos entre distintas especies correspondientes a reacciones químicas o electroquímicas, cuyos equilibrios están influenciados por el pH y/o por el potencial al que se lleven a cabo (figura 1). De acuerdo con ello las líneas son horizontales cuando los iones hidrogeno no participan en el equilibrio, las líneas verticales, que separa las regiones, se obtiene cuando no participan electrones en el equilibrio (esto

es, no hay oxidación) y son rectas con distintas pendientes cuando las reacciones son influenciadas por el potencial y el pH (West, 1986; Roberge 2013).

Un aspecto importante de los diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones o dominios; las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su comportamiento en pasividad, corrosión e inmunidad. Las regiones que corresponden a los estados iónicos estables en el cual el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles, se denominan dominios de "corrosión"; las correspondientes a los compuestos solidos (película de óxidos o hidróxidos) sobre la superficie del metal que inhiben la corrosión, se denominan dominios de "pasividad"; mientras que el estado metálico se denomina como "inmune" ya que el metal se encuentra perfectamente preservado y estable. Tal diagrama simplificado resume el comportamiento de corrosión que puede esperarse para el metal puro sumergido en agua pura, suponiendo que los sólidos "pasivantes" son realmente protectores (Talbot & Talbot, 2007; West 1986; Huerta, 2012; Bradford 2012).

Por último, los diagramas Pourbaix resultan útiles por que permiten, conocer de forma rápida, desde el punto de vista termodinámico, si un material metálico en contacto con un medio agresivo determinado está en condiciones de inmunidad, corrosión o pasivación, pero no aportan ningún tipo de información sobre aspectos cinéticos, lo cual, supone una importante limitación.

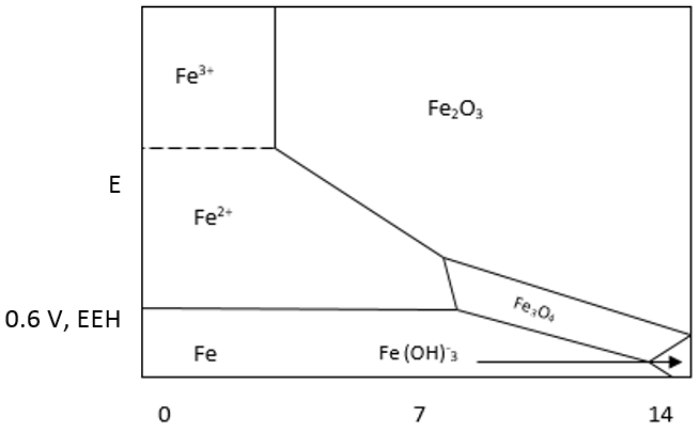


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del hierro en agua pura a 25°C.

1.3 CINÉTICA DE CORROSIÓN

El estudio de la termodinámica de la corrosión se realiza bajo condiciones estándar, mientras que el estudio de la cinética se realiza en condiciones no ideales, es decir, fuera del equilibrio.

Si se demuestra que la reacción es posible, la termodinámica no dará ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción. Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos que nos diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio.

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, por lo tanto, la tasa de flujo de electrones hacia o desde una interfaz de reacción es una medida de la velocidad de reacción (Wranglen, G., 1985; Roberge 2012).

La velocidad de corrosión se puede expresar de diferentes formas, como longitud por unidad de tiempo (milésimas de pulgada por año o MPY), pérdida de peso (gramos por año) o cantidad de corriente por unidad de área. Con ellos se puede medir la vida de un componente dado, determinándose así, la tasa de penetración o el adelgazamiento de una pieza metálica.

1.3.1 VELOCIDAD DE CORROSIÓN (LEYES DE FARADAY)

Las leyes de Faraday (leyes de la electrolisis) permiten relacionar los fenómenos electroquímicos con la destrucción de una pieza metálica por corrosión. Estas leyes pueden ser enunciadas como "la cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrolisis es proporcional a la carga eléctrica total trasferida" (Fontana, 2005; Jones, 1996; Videla & Salavarezza, 1984).

La determinación de la corriente de corrosión (i_{corr}) permite estimas la duración de un metal en un medio. De acuerdo con las leyes de Faraday, la relación entre masa de un metal disuelto y la corriente que circula está dada por:

$$m = \frac{it\epsilon}{F} \qquad (21)$$

Dónde: *m* es la masa disuelta, *i* es la corriente que circula, *t* es el tiempo, ϵ es el equivalente electroquímico y *F* es la constante de Faraday.

Si dividimos la ecuación 21 entre el tiempo y el área se obtiene la velocidad de corrosión en términos de $gr/cm^2{*}s$:

$$V_{corr} = \frac{\epsilon * i_{corr}}{F} \qquad (22)$$

La velocidad de penetración se obtiene teniendo en cuenta la densidad (ρ) del metal, por ello la ecuación anterior se divide entre la densidad y se obtiene la velocidad de corrosión en unidades de penetración por unidad de tiempo:

$$V_{corr} = \frac{\epsilon * i_{corr}}{\rho} \qquad (23)$$

La velocidad de penetración suele expresarse como milímetros por año (mm/año) o milésimas de pulgada por año (mpy).

1.3.2 LEY DE TAFEL

El investigador llamado Tafel halló una forma expresar el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio, **η**, a través de la relación (Bard, 1980):

$$\eta = a + b * \log i_{neta} \qquad (24)$$

En donde **η** se le conoce como sobrepotencial y se le define como:

$$\eta = E_{(aplicado)} - E_{(equilibrio)} \qquad (25)$$

Es decir, **η** es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación. A partir de su valor de equilibrio original, $i_{(neta)}$ es la densidad de corriente neta anódica o catódica siendo a y b son constantes. A esa relación se le llama, en honor de dicho investigador "relación de Tafel" y es de suma importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión. Esta relación es la ecuación de una recta, en donde la variable independiente es la corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial (figura 2) (Genescá, 2013).

El valor de la constante "a" está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i_o) bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial **η** es cero. Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva se dice que el proceso es anódico, o sea, el metal se oxida o disuelve. Si la desviación es negativa, el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, habiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico (Roberge, 2012).

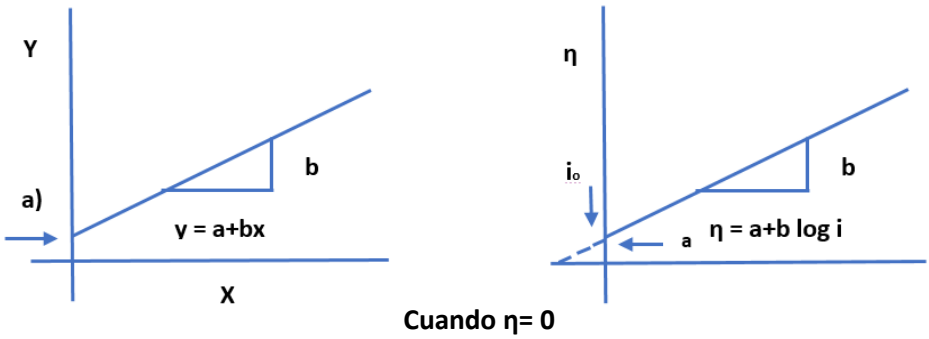


Figura 2. Diagrama de Tafel.

1.3.3 POTENCIAL MIXTO

El potencial de equilibro de un electrodo está determinado por la velocidad de los dos procesos opuestos asociados con el equilibro de una misma reacción global. Puede suceder que dos reacciones de electrodo no sean complementarias, es decir, que se trata de procesos diferentes que tienen lugar sobre el mismo metal. En condiciones espontaneas la corriente total (i_t) es igual a cero, lo cual implica que i_a=i_c. El potencial definido por el proceso de corrosión espontaneo se denomina potencial mixto o potencial de corrosión (E_{corr}). El valor de E_{corr}, como el valor de la corriente de corrosión (i_{corr}), está determinado por condiciones estacionarias de manera tal que las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas son iguales. Si ambas reacciones están limitadas por trasferencia de carga. Sus velocidades pueden expresarse de la siguiente manera:

$$i_a = i_{corr} \exp(\frac{\alpha ZF}{RT} \boldsymbol{\eta}) \qquad (26)$$

$$i_c = i_{corr} \exp(\frac{-\beta ZF}{RT} \boldsymbol{\eta}) \qquad (27)$$

Dónde: **η** es el sobre potencial aplicado, T la temperatura absoluta, α y β los coeficientes de trasferencia de ambas reacciones. A partir de estas ecuaciones las condiciones de estado estacionario, se pueden obtener las velocidades y potencial de corrosión del metal. Las curvas de polarización son la metodología usual para obtener ambos parámetros (Fontana, 2005; Jones 1984).

1.3.4 TIPOS DE POLARIZACIONES

La polarización de una interfase metal-electrolito, puede entenderse como el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase, es decir, que el potencial de electrodo es desplazado de su valor de equilibrio (Huerta, 2012; Ahmad, 2006).

Existen 3 tipos de polarizaciones electroquímicas:

- **Polarización por activación (η_{act}).** Es la energía necesaria para vencer la resistencia del paso más lento (en este caso es la trasferencia de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito). En este tipo de polarización, la velocidad de reacción medida por la densidad de corriente, es una función logarítmica descrita por la ecuación de Tafel (Ec. 24) (Jones 1996).
- **Polarización por concentración o difusión (η_{dif}).** En este tipo de polarización el paso más lento está dado por la trasferencia de una especie electroactiva en el electrolito. Este proceso se puede presentar del seno de la solución a la superficie o a través de la película de productos de corrosión. Una característica es la presencia de una corriente limite (i_{lim}) (Bardal, 2004).
- **Polarización por resistencia (η_{Res}).** Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial por efecto de la caída óhmica entre la superficie del metal y el electrodo de referencia.

1.4 ACERO SÚPER DÚPLEX

1.4.1 DESARROLLO DEL ACERO SÚPER DÚPLEX

Los aceros inoxidables dúplex, son aquellos que cuentan con una microestructura mixta de proporciones aproximadamente iguales de austenita y ferrita (en el rango 40/60 a 60/40), los cuales han existido desde hace 80 años. Los primeros tipos eran aleaciones de cromo, níquel y molibdeno. Los primeros aceros inoxidables dúplex laminados se produjeron en Suecia en 1930 y se utilizaron en la industria del papel al bisulfito con el fin de reducir los problemas de corrosión intergranular de los primeros aceros inoxidables austeníticos con alto grado de contenido de carbón. El mismo

año se produjeron en Finlandia piezas fundidas de acero dúplex utilizándose para tubo de intercambiadores de calor con ácido nítrico.

Estos aceros inoxidables dúplex de primera generación ofrecían buenos rendimientos, pero presentaban limitaciones en las uniones soldadas, lo cual limitaba su uso. La invención en 1986 del proceso de afino del acero inoxidable por descarburación con argón y oxígeno (AOD) amplio el espectro de posibilidades de nuevos aceros inoxidables. Entre los avances obtenidos por el proceso de AOD se encuentra la adición deliberada de nitrógeno como elemento de aleación. La aleación con nitrógeno de los aceros inoxidables dúplex permite que la tenacidad de la zona afectada térmicamente y la resistencia a la corrosión de la unión soldada sean similares a las del metal base. Junto con el incremento de la estabilidad de la austenita, el nitrógeno también reduce la velocidad de formación de fases intermetálicas perjudiciales.

Los aceros inoxidables dúplex de segunda generación se define por su aleación con nitrógeno. Este nuevo desarrollo comercial coincidió con el desarrollo de los campos petrolíferos y plataformas de gas del mar del norte y con la demanda de aceros inoxidables con excelente resistencia a la corrosión por cloruros, facilidad de fabricación y alta resistencia mecánica. La alta resistencia de estos aceros permite reducir el espesor y, por lo tanto, el peso de las plataformas incentiva considerablemente su uso (IMOA, 2012).

En los últimos años muchas investigaciones y estudios del acero inoxidable súper dúplex se han realizado entre los que destacan los de:

- Ma. Dolores López González, (1998). Realizó la tesis doctoral acerca de la Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables súper dúplex, llamados de última generación en medios que contienen cloruros y mezclas cloruro-fluoruro. (López, 1998).
- Del Campo Díaz D. Carlos, (2003). Mediante su tesis doctoral estudio el diseño y desarrollo de aceros inoxidables dúplex con bajo contenido en níquel, mediante curvas potenciodinámicas y ensayos de dureza. (Campos, 2003).
- Mendoza Bravo Iván, (2009). Publico la evaluación microestructural de un acero inoxidable súper dúplex bajo ciclos térmicos de corta duración. (Bravo 2009).
- Gil Linda, (2013). Publico el análisis de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables súper dúplex tratado térmicamente. (Gil, 2013).

- Domínguez-Aguilar M.A., (2014). Publico el estudio de la detección y caracterización de fases perjudiciales en acero inoxidable súper dúplex, por curvas de polarización en una solución alcalina (Na_2CO_3). (Domínguez, 2014).

1.4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

El acero inoxidable se hace resistente a la corrosión por el agregado de 11% o más de cromo. Los primeros tipos de aceros inoxidables fueron hechos solamente con el agregado de cromo (10-18%), pero a través de los años se han descubierto un número de diferentes tipos de aleaciones de acero inoxidable y se han categorizado en 5 grupos:

- Martensíticos (serie AISI 400*).
- Ferríticos (serie AISI 400*).
- Austeníticos (serie AISI 300*).
- Endurecibles por precipitación.
- Dúplex.

* American Iron and Steel Institute.

Los aceros inoxidables austeníticos son los usados más ampliamente, pero el uso de las aleaciones dúplex está en aumento. Los otros tres grupos, martensíticos, ferríticos y endurecibles por precipitación se identifican también como aceros inoxidables, pero la fabricación y soldadura es bastante diferente de los grados austeníticos y dúplex. Cuando se discuten las técnicas de fabricación y soldadura, se debe identificar al grupo particular de acero inoxidable, de otra manera se pueden cometer graves errores. Por ejemplo, usar un procedimiento desarrollado para soldar un acero inoxidable austenítico en la soldadura de uno martensítico, podría resultar en soldaduras de baja calidad (ACERIND, 2009).

Los aceros dúplex son una familia en los que varía su composición ante la corrosión en función del contenido de aleantes. El desarrollo de los aceros inoxidables dúplex ha continuado, pudiendo dividirse en la actualidad en cinco grupos:

- Dúplex de baja aleación.
- Dúplex estándar.

- 25% Cr dúplex.
- Súper dúplex.
- Híper dúplex.

1.5 FLUJO DE FLUIDOS

Un fluido es una sustancia en fase liquida o gaseosa que se deforma de manera continua bajo la acción de un esfuerzo cortante esto quiere decir que las partículas que lo conforman se mueven y cambian sus posiciones con gran facilidad.

El movimiento de un fluido se genera por la influencia de un gradiente de velocidad en el cual se pueden presentar dos casos; la convección natural y forzada, los cuales se diferencian dependiendo de cómo se inicia el movimiento. La convección natural produce gradientes de velocidad debido a medios naturales como el efecto de flotación (provocado por las variaciones de temperatura) y la convección forzada de presenta cuando un fluido es obligado a fluir por medios externos mediante la aplicación de energía mecánica o por consumo de energía en un sistema.

Cuando un fluido se encuentra en movimiento, las moléculas que lo forman sufren desplazamiento. Durante el movimiento las moléculas interactúan entre sí y suceden diferentes fenómenos de transferencia (momento, masa, calor, etc.). Cuando el flujo está en movimiento, se pueden presentar tres tipos de régimen de circulación (Valdéz & Shorr, 2013).

1.5.1 TIPOS DE FLUJOS

El flujo se denomina **laminar** cuando las capas adyacentes del fluido (laminas) se deslizan una sobre otra de manera ordenada esto quiere decir que las moléculas de una capa no se mezclan con la de otra. Durante el flujo laminar la velocidad es baja pero cuando esta aumenta y se alcanza la "velocidad critica" se forman fluctuaciones, a este régimen se le conoce como **turbulento** por ser irregular, desordenado y caótico. Un flujo que se alterna entre laminar y turbulento se le denomina como de **transición (**Çengel, 2006).

Las condiciones de flujo del fluido dentro de un electrolito son muy importantes en electroquímica ya que pueden controlar la magnitud y la uniformidad del trasporte de materia, retirar el gas de los electrodos con el objetivo de prevenir la obstrucción de la superficie electródica

por las burbujas de gas y provisionar un patrón de contacto electrolito/electrodo adecuado para proveer un ambiente de reacción apropiado.

Cuando un fluido en movimiento se encuentra en un contenedor sólido, como sucede en la mayoría de los casos, las moléculas en movimiento también interactúan con las paredes del contenedor. Esta interacción ocasiona que el fluido se adhiera a las paredes sólidas y la generación de un esfuerzo de corte, tangencial al movimiento del fluido. Por lo tanto, la velocidad del fluido disminuye en la vecindad de la pared del contenedor.

1.6 ESFUERZO DE CORTE

Considerando un fluido entre dos platos paralelos de área *A*, separadas entre sí por una distancia pequeña *y*, donde el plato superior esta estacionario y el plato inferior es colocado en movimiento en dirección al eje *x* (figura 3) con una velocidad *V*, a un tiempo t=0. Se sabe que el fluido adyacente a los platos puede tener la misma velocidad de cada uno de los platos; después el fluido adyacente al plato inferior se mueve con una velocidad *V*, mientras que el fluido adyacente al plato superior no tiene movimiento (Bird, 2006; Çengel, 2006).

Una vez que trascurrió el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento (momento) y finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario. Una vez alcanzado este régimen es preciso conservar el plato inferior en movimiento con la velocidad *V*, por lo cual, una fuerza *F* fue necesitada y otra fuerza igual pero opuesta fue ejercida sobre el plato estacionario.

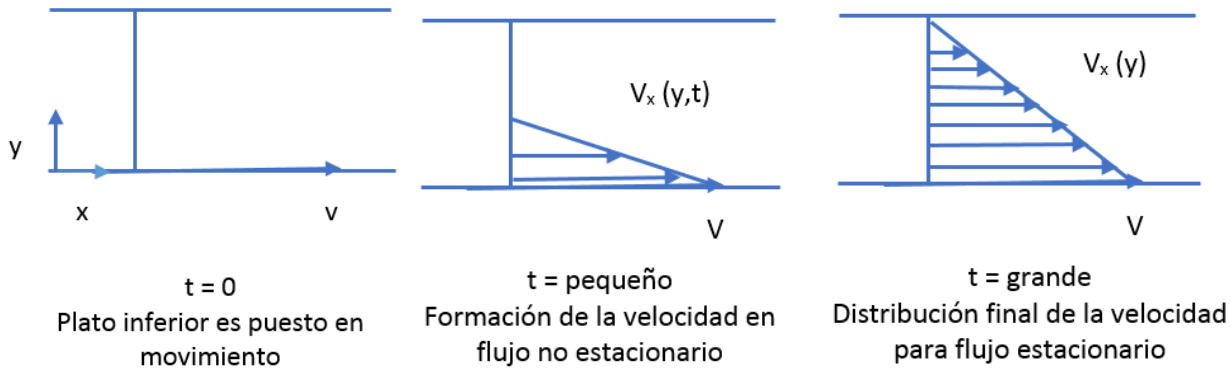


Figura 3. Flujo laminar del fluido entre dos platos.

En condiciones de flujo laminar en un estado estacionario, para el plano de área *A*, la fuerza es expresada como:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{y} \qquad (28)$$

Dónde: *y* es la distancia entre los dos platos y **η** es la constante de proporcionalidad.

La fuerza por unidad de área (F/A) es el esfuerzo de corte (τ_{yx}) del sistema:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dV_x}{dy} \qquad (29)$$

Dónde: τ_{yx} se ejerce en la dirección de *x* sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante *y*, por el fluido existente en la región donde *y* es menor, mientras que V_x es el componente *x* del vector de velocidad del fluido.

Esta relación (Ec.29) es conocida como la ley de newton de las viscosidades y define la constante de proporcionalidad **η**, como la viscosidad, entonces:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy} \qquad (30)$$

Los fluidos que cumplen la ley de Newton se definen como fluidos newtonianos, generalmente son todos los gases y líquidos sencillos, como el agua. Los fluidos que no cumplen esta ley se les denomina fluidos no newtonianos y son generalmente pastas, suspensiones y polímeros de elevado peso molecular.

De la ecuación 30 se puede observar que τ_{yx} es directamente proporcional a la viscosidad (μ) del fluido, entonces todos los parámetros que afectan μ pueden afectar directamente el valor de τ_{yx}. El esfuerzo de corte en la pared del plato estático, cuando t=0, es conocido como esfuerzo cortante de la pared (τ_w).

1.7 EFECTOS DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA CORROSIÓN

Los estudios que se han realizado a lo largo de los años sobre los aceros súper dúplex están relacionados a los efectos térmicos en su gran mayoría, por otro lado, existen estudios enfocados al comportamiento de estos aceros en medios agresivos bajo condiciones de flujo (especialmente turbulento), ya que en la realidad así se presenta este fenómeno debido a sus aplicaciones en la industria.

La corrosión bajo condiciones de flujo turbulento depende de muchos parámetros, entre los cuales se puede mencionar la temperatura, geometría del electrodo, velocidad de flujo, acidez del medio electrolítico, etc. Además, trabajos de investigación relacionados con este tema muestran que el mecanismo de corrosión está relacionado con la difusión o transferencia de masa.

El flujo turbulento incrementa el trasporte de masa de las especies corrosivas desde el seno del medio agresivo hacia la superficie del metal; así mismo, puede ocasionar la remoción de productos de corrosión o de películas de inhibidor. Desde el punto de vista teórico, el análisis y predicción del flujo turbulento es complejo, debido a su naturaleza aleatoria. La corrosión bajo condiciones de flujo turbulento e influenciado por un proceso de transferencia de masa ha provocado la introducción de un análisis mediante números adimensionales (Walsh, 1999; Valdéz & Shorr, 2013).

Con el desarrollo de la teoría electroquímica de la corrosión y la disponibilidad de equipos electrónicos avanzados, fue posible realizar estudios electroquímicos detallados. Los primeros estudios enfocados a determinar la influencia de las condiciones de flujo sobre el proceso de corrosión involucraron el uso de discos metálicos (electrodo de disco rotatorio, EDR) girando inmersos en diferentes medios agresivos a una velocidad constante, de esta manera, la determinación de la influencia del flujo sobre la corrosión de los discos se realizaba de manera visual y mediante mediciones gravimétricas. En estos estudios iniciales se determinaron importantes ideas referentes a la influencia que tiene el flujo sobre la corrosión y los fenómenos de trasferencia de masa, gracias a estos se dio un desarrollo valioso en la electroquímica, sin embargo, el EDR opera principalmente en condiciones de flujo laminar y su uso en el estudio de sistemas de flujo turbulento ha sido cuestionado por algunos investigadores (Dawson, 2014).

1.8 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) es un sistema hidrodinámico de laboratorio que proporciona un área superficial suficientemente grande el cual es apropiado para su uso en el estudio de procesos de corrosión en condiciones de flujo turbulento, la deposición de metal y la electrosíntesis.

Este electrodo presenta diversas ventajas para su uso, tales como (Gabe & Appl, 1974; Walsh, 1999):

- Propiedades de trasferencia definidos.
- Opera principalmente bajo condiciones de flujo.
- La cantidad de medio corrosivo utilizado en las evaluaciones de corrosión es pequeña.
- Es relativamente fácil construirlo y operarlo.

Otras características sobre el ECR fueron publicadas por Gabe y Walsh en 1983 las cuales se muestran en la tabla 2.

El electrodo de trabajo maquinado en forma cilíndrica se acopla a un eje que rota de acuerdo a las rpm que se hayan ajustado en el controlador. Este permite variar la velocidad de su eje generando así cambios en la hidrodinámica del fluido, posee un motor de corriente directa y está conectado a un instrumento electroquímico permitiendo hacer medidas de corrosión (Valdéz & Shorr, 2013; Dawson, 2014).

Tabla 2. Características del electrodo de cilindro rotatorio.

Característica	ECR
Número de Reynolds crítico, Re_{crit}	200
Dimensión critica, x (o /)	Diámetro
Factor de fricción f/2, para flujo turbulento	$0.079Re^{-0.3}$
Correlación de trasferencia de masa en flujo turbulento	$Sh=0.079Re^{0.7}Sc^{0.356}$
Régimen de flujo	Turbulento

1.9 EXPRESIONES DE TRASFERENCIA DE MASA EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

El caso de un ECR fue examinado exhaustivamente por primera vez en 1954 y se determinó la relación existente entre la densidad de corriente límite, medida para una especie *i* en solución ($i_{lim,i}$) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro rotatorio (υ_{ECR}) a temperatura constante (Eisenberg, et al., 1954):

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_i^{0.644} \upsilon_{ECR}^{0.7} \qquad (31)$$

En donde, *n* es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, *F* es la constante de Faraday, d_{ECR} es el diámetro del electrodo cilíndrico, $C_{b,i}$ es la concentración de la especie i en el seno de la solución, *v* es la viscosidad cinemática del medio y D_i es el coeficiente de difusión de la especie i. La Ecuación anterior indica que existe una relación lineal entre la $i_{lim,i}$ medida y la velocidad de rotación del electrodo, elevada a una potencia de 0.7 ($v^{0.7}$):

$$i_{lim,i} = A\upsilon_{ECR}^{0.7} \qquad (32)$$

En donde la constate A es igual a:

$$A = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} v^{-0.344} D_i^{0.644} \qquad (33)$$

El análisis hidrodinámico del ECR indica que su longitud característica *l*, usada en las expresiones para el cálculo de los números adimensionales Re y Sh, es el diámetro del cilindro (d_{ECR}).

$$Sh_{i,ECR} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc_i^{0.356} \qquad (34)$$

1.10 GRUPOS ADIMENSIONALES

En electroquímica con frecuencia se utilizan los grupos adimensionales definidos en la tabla 3. El número de tales grupos usados en una correlación viene dado por el teorema π de Buckingham de análisis adimensional (Gabe & Appl, 1974; Valdéz & Shorr, 2013). Los números adimensionales son grupos de variables que pueden ser considerados como representativos de ciertas características de un fluido.

Tabla 3. Grupos adimensionales comunes utilizados en trasporte de materia electroquímica.

GRUPO ADIMENSIONAL	DEFINICIÓN	SIGNIFICADO
Número de Sherwood, Sh	$Sh = \frac{K_m l}{D}$	Trasporte de materia por convección forzada
Número de Staton, St	$St = \frac{K_m}{v}$	Trasporte de materia por convección forzada
Número de Reynolds, Re	$Re = \frac{ul}{v}$	Flujo de fluido en convección forzada
Número de Grashof, Gr	$Gr = \frac{L^3 g\rho}{\mu^2}\Delta\rho$	Flujo de fluido en convección natural
Número de Schmidt, Sc	$Sc = \frac{v}{D}$	Propiedades de trasporte

Debido a la complejidad que el estudio y descripción del flujo turbulento implica se han usado aproximaciones semi-empíricas basadas en el uso de números adimensionales. Algunos de los números adimensionales usados en estudios de corrosión a condiciones de flujo son el número de Reynolds (Re), número de Schmidt (Sc) y número de Sherwood (Sh) (Silverman, 1988).

El número de Reynolds define una velocidad de flujo relativa en términos de una longitud característica (*l*), definida de acuerdo al sistema en estudio. Este número puede usarse para identificar el tipo de flujo que sucede en un sistema (laminar o turbulento) y define como:

$$Re = \frac{ul}{v} \qquad (35)$$

En donde *u* es la velocidad media del fluido y *v* es la viscosidad cinemática del fluido.

El número de Schmidt es un número adimensional asociado a las propiedades de transferencia de masa del fluido y se define para una especie específica i, de acuerdo a:

$$Sc_i = \frac{v}{D_i} \quad (36)$$

En donde Di es el coeficiente de difusión de la especie *i* en el fluido.

El número de Sherwood es un número adimensional asociado al coeficiente de transferencia de masa (K) de una especie dada en el fluido, definido para una especie i como:

$$Sh_i = \frac{K_i l}{D_i} \quad (37)$$

En el caso de un proceso de trasferencia de masa influenciado por la difusión de una especie *i*, la densidad de corriente límite (i_{lim}) y el coeficiente de trasferencia de masa puede ser correlacionado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_{b,i}} \quad (38)$$

Dónde: *n* son los electrones intercambiados en el proceso, *F* es la constante de Faraday y $C_{b,i}$ es la concentración de la especie *i* en el seno de la solución.

Sustituyendo la ecuación 38 en la ecuación 37, se tiene que:

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i} l}{nFD_i C_i} \quad (39)$$

1.11 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.11.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)

También conocida como polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años.

Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la Rp, aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara y, sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la ingeniería de corrosión.

Ciertamente tiene limitaciones como cualquier otra técnica. El conocimiento de las limitaciones de la Rp y de sus desventajas y bondades, resultará en un uso correcto y una clara

interpretación de resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos.

Es importante conocer las consecuencias que puede tener la ausencia de conocimiento en la aplicación de la técnica sobre concreto, pinturas, etc. que pondrían en duda la versatilidad de los resultados.

El previo conocimiento de los parámetros y cualquier característica de la técnica, facilita su comprensión en los resultados, para ello es recomendable citar la norma ASTM G 59-91 "practica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica"

La fórmula para poder calcular la velocidad de corrosión a partir de la Rp fue propuesta por Stern & Geary y se representa como:

$$icorr = \frac{B}{Rp} \qquad (40)$$

Donde B toma valores tradicionalmente de B=0.26 V cuando la pendiente anódica es igual a la pendiente catódica.

De no ser así lo anterior, se usa la fórmula para el cálculo de B

$$B = \frac{BaBC}{2.303(Ba+Bc)} \qquad (41)$$

Donde Ba y Bc son las pendientes anódicas y catódicas observadas en las curvas de polarización

1.11.2 CURVA DE POLARIZACIÓN

Si polarizamos positivamente un metal en contacto con un electrolito. Circulara por la interface metal-solución una corriente positiva. Midiendo la corriente a cada valor de potencial, podemos obtener relaciones potencial-corriente construyéndose una curva de polarización anódica. Si se polariza negativamente se pueden obtener relaciones potencial-corrientes semejantes, construyéndose la curva de polarización catódica.

Conociendo el trazado de ambas curvas se puede determinar el valor del potencial de corrosión por intersección de ambas curvas. La densidad de corriente que corresponda a este potencial se denomina corriente de corrosión (i_{corr}). Este tipo de diagrama donde se superponen las curvas de polarizaciones anódicas y catódicas se conoce como diagrama de Evans. Un ejemplo claro de este esquema lo podemos apreciar en la figura 4 (Jones 1996; Videla & Salvarezza, 1984; West, 1986; Galvele, 1979).

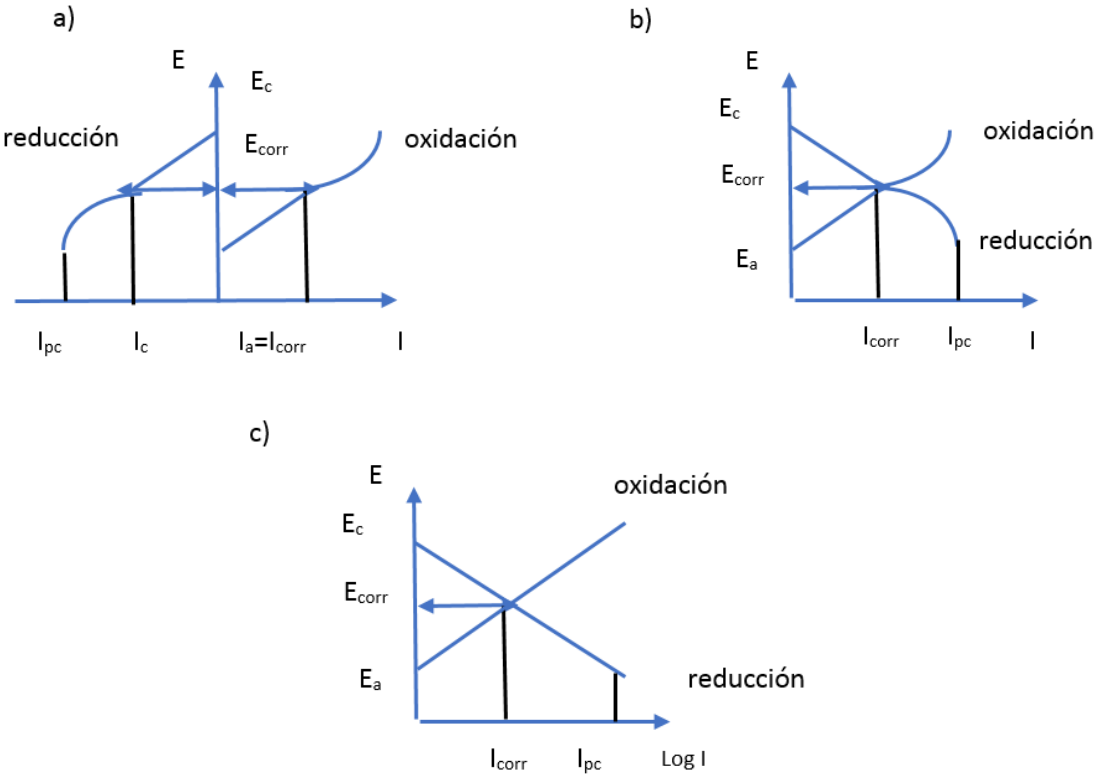


Figura 4. Diagrama de Evans de un sistema de corrosión.

Existen 4 tipos de curvas de polarización:

- **Potenciostática.** En este tipo de curvas el potencial se mantiene constante y se mide la corriente del sistema.
- **Galvanostática.** Se genera manteniendo la corriente constante y se midiendo la variación del potencial.
- **Potenciodinámica.** Se hace variar el potencial con respecto al tiempo y se registra el cambio de corriente.

- **Galvanodinámica.** En este tipo de curvas la corriente varía con respecto al tiempo y se registra el cambio del potencial.

1.11.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

El método electroquímico de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se basa en el uso de una señal de corriente alterna CA, la cual es aplicada a un electrodo, en este caso un metal corroído y la respuesta es medida. La información que proporciona ayuda a entender los fenómenos que ocurren en una interface metal/electrolito además de proporcionar información complementaria a las técnicas de laboratorio específicamente aquellas en corriente directa.

Se usan pequeñas señales de voltaje aplicado y se mide la corriente resultante. El equipo de medición procesa las mediciones de corriente y potencial contra tiempo para proporcionar la impedancia a diferentes frecuencias o espectro de impedancia.

El termino impedancia (Z) es equivalente a corriente alterna AC, de la resistencia (R) en corriente directa CD. Para CD la relación entre voltaje y corriente está dada por la ley de Ohm:

$$V=I\,R \tag{42}$$

V = voltaje a través del resistor en Volts

I = Corriente en amperes

R= Resistencia en Ohms

Para señales de corriente alterna CA

$$V= I\,Z \tag{43}$$

Z = Impedancia del Circuito

A diferencia de la resistencia en CD la impedancia depende de la frecuencia de la señal aplicada. En corriente alterna la frecuencia (f) es el número de ciclos por segundo y se mide en Hertz. El termino admitancia (Y) para un circuito es el reciproco de la impedancia como se expresa en la ecuación (44), de la misma manera que en CD la conductancia es el reciproco de la resistencia.

$$Y= 1/Z = 1/V \tag{44}$$

Cabe notar que la función que se mide es definida formalmente por la lectura de salida entre la entrada. Con un voltaje entrante controlado, estamos midiendo la admitancia. Los datos son posteriormente presentados como impedancia de manera convencional.

La impedancia de un sistema a una frecuencia dada esta definida por dos términos que relacionan la corriente de salida con el voltaje de entrada. Estas son la amplitud de la corriente CA dividida entre la amplitud del voltaje CA y el ángulo de fase (proporcional al cambio en el tiempo de los picos entre la corriente y el voltaje). La recolección de estos parámetros a diferentes frecuencias es el espectro de impedancia. (Cottis et al, .1999).

Las corrientes y tensiones de CA son actividades vectoriales. La impedancia se puede expresar como un número completo donde la resistencia es el componente real, y la capacitancia y la inductancia combinadas son el componente imaginario. El vector resultante del potencial y la corriente se muestra en la figura 5. En esta figura, la impedancia total se representa por la flecha sólida y sus componentes por los vectores punteados. (Zaki, 2006).

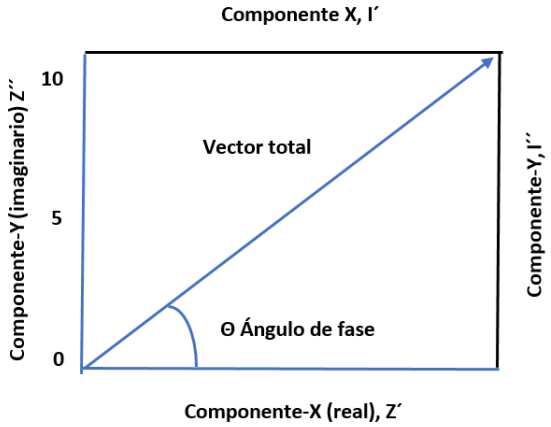


Figura 5. Vector resultante del Voltaje y la corriente. (Zaki Ahmad, 2006).

La ecuación 45 expresa la igualdad del vector resultante de la impedancia

$$Z_{total} = Z' + Z''j \qquad (45)$$

Donde:

Z´ = impedancia real

Z´´= impedancia imaginaria

La magnitud absoluta de la impedancia se calcula con la ecuación

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \qquad (46)$$

El ángulo de fase se obtiene por medio de la ecuación

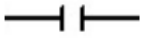
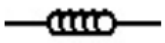
$$\text{Tan}\theta = Z'' / Z' \qquad (47)$$

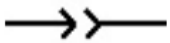
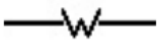
1.11.3.1 GENERALIDADES

La información que se necesita de los datos medidos puede obtenerse mediante la inspección de los datos graficados, juntos con cálculos simples. Este tipo de análisis se puede hacer conforme se va obteniendo cada dato y puede proporcionar una base para identificar algunos problemas con la experimentación. Otro análisis es mediante circuitos equivalentes (CE), en el que se calculan los parámetros del circuito propuesto que mejor se ajuste a los datos experimentales.

El uso de los circuitos eléctricos para ajustar datos de un modelo experimental debe basarse en la correcta selección de los elementos de acuerdo con la significancia física de estos. Los elementos principales en un circuito eléctrico son los enlistados en la tabla 4.

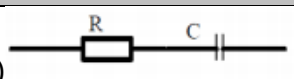
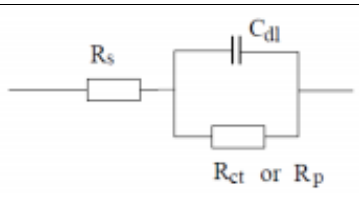
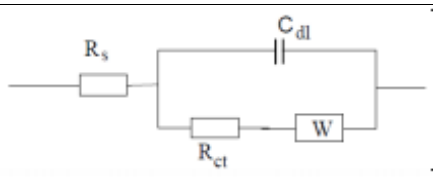
Tabla 4. Elementos de un circuito eléctrico

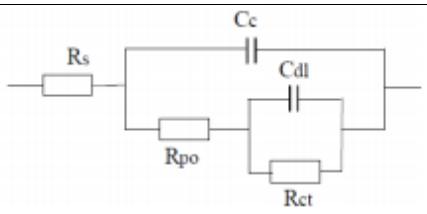
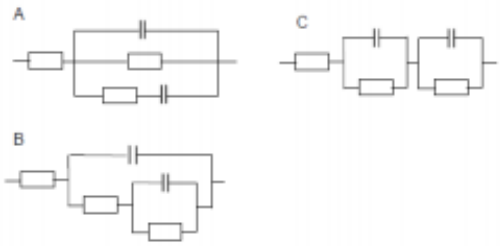
Componente	Descripción	Ecuación
Resistor	Conductor que se opone al paso de corriente. Introduce una resistencia determinada entre dos puntos de un circuito eléctrico.	Z = R
Capacitor 	Almacena carga y no permite a la corriente fluir continuamente. Se presenta en la doble capa o películas pasivas. Se opone al cambio de voltaje.	$Z = \frac{1}{j\omega C}$ C= capacitancia
Inductor 	Se opone al cambio de corriente.	Z= jωL L= Inductancia

Elemento de fase constante (CPE) 	Carácter entre un resistor y un capacitor. Se usa para semicírculos con depresión.	$Z = Z_0 (j\omega)^{-\eta}$ Si n= 0, $R= Z_0$ Si n= 1, $C= 1/Z_0$
Elemento de difusión tipo Warburg 	En alta frecuencia las partes real e imaginaria son iguales. Se usa cuando la concentración de la especie activa cambia y hay difusión.	$Z = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ ω= Coef. de Warburg

Los circuitos equivalentes más simples físicamente (ver tabla 5). Contienen la resistencia de la solución, la capacitancia de la doble capa y una impedancia Faradaica como resultado de los procesos del electrodo. La impedancia Faradaica se compone de una combinación en paralelo de las impedancias de las reacciones anódica y catódica. La respuesta esperada es el resultado de diferentes procesos.

Tabla 5. Principales circuitos equivalentes que representan una interface electroquímica. (Gamry Instruments, 2010)

Circuito Equivalente	Aplicación
a) 	Metal con recubrimiento puramente capacitivo
b) 	Metal corroído simple
c) 	Metal con procesos combinados de migración y difusión de iones.

d) 	Metal con recubrimiento fallido
e) 	Metal recubierto

Existen básicamente tres gráficos para representar los valores experimentales de EIS:

1. Diagramas de Nyquist
2. El módulo de impedancia
3. El ángulo de fase

Los diagramas de Nyquist también de conocen como diagramas en el plano complejo, es la representación es la más común y consiste en graficar valores de impedancia real en el eje de las abscisas y los valores de impedancia imaginaria en el eje de las ordenadas. La figura 6 muestra un ejemplo de este tipo de diagramas. Cabe mencionar que este tipo de representaciones carece de las frecuencias, es por eso que estas pueden ser incluidas con el propósito de tener conocimiento de su distribución a largo del diagrama. Nótese que el barrido de frecuencias va de mayores a menores. En la figura 6 el barrido es de 10 kHz a 1 mHz. Este tipo de diagramas deben presentarse de forma ortonormada, con el propósito de no deformar la forma real del diagrama. Usualmente esta representación de diagramas de EIS permite identificar, la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la polarización en la mayor parte de los casos.

Los otros dos tipos de representaciones se conocen comúnmente como diagrama de Bode. De este tipo de representaciones, las más empleadas son el ángulo de fase (ver figura 7a) y el modulo (ver figura 7b) existiendo también en función de la parte real o la parte imaginaria, desde luego, en escala logarítmica.

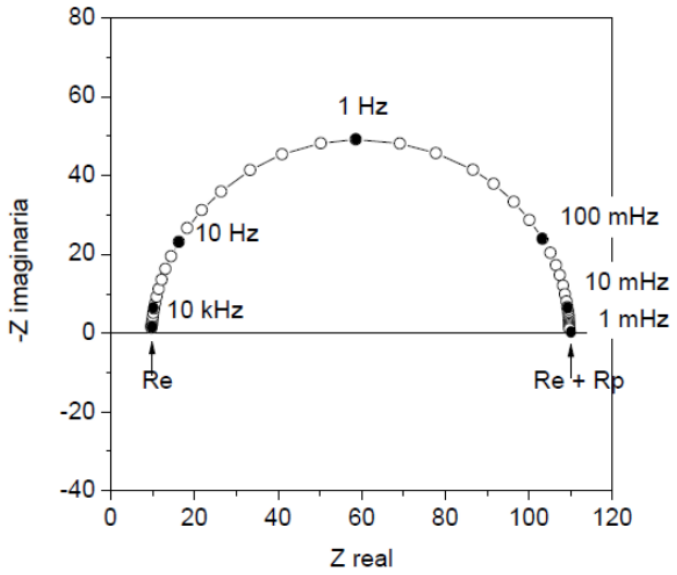


Figura 6. Representación de la impedancia mediante un diagrama de Nyquist

En el primer caso, consiste en graficar el módulo de impedancia respecto al logaritmo de frecuencia en Hertz. Este tipo de representaciones junto a aquellas que corresponden al ángulo de fase son particularmente útiles cuando existen constantes de tiempo con valores próximos y que no se pueden distinguir en los diagramas de Nyquist.

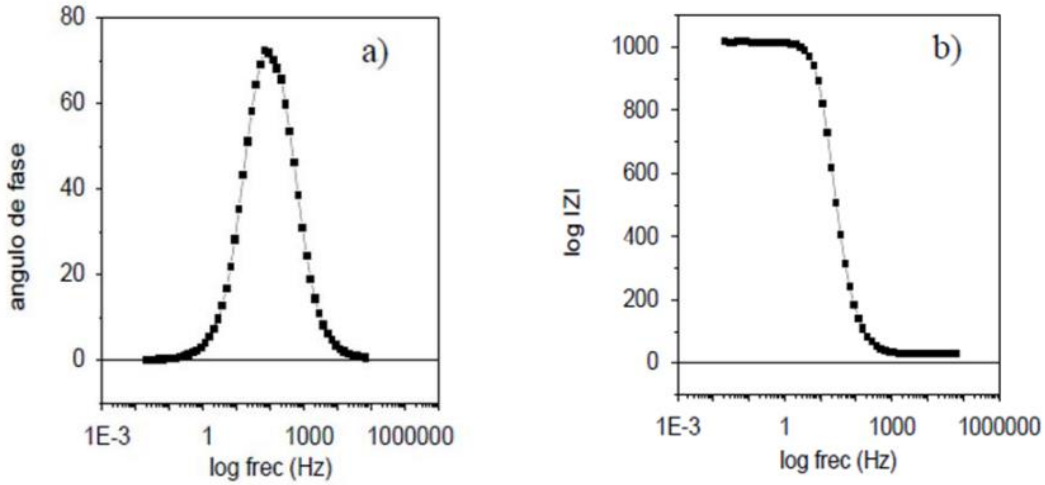


Figura 7. Representación de impedancia mediante Bode, ángulo de fase (a) y módulo de impedancia (b).

Los factores que intervienen en la respuesta de la impedancia de una celda electroquímica son:

Resistencia de la solución: La resistencia de la solución iónica se mide entre los electrodos de trabajo y referencia; depende de la concentración de iones, la temperatura y la geometría del área de la celda. Esta resistencia es igual a la resistividad de la solución por la longitud entre los electrodos dividida por el área delimitada. La mayoría de las celdas no tiene un área electrolítica definida y la resistencia de la solución se calcula al ajustar los datos experimentales de EIE a un modelo.

Capacitancia de la doble capa: Los iones de la solución se acumulan sobre la superficie del electrodo a una distancia de separación muy pequeña, en el rango de angstroms. Las cargas separadas por una aislante forma un capacitor, las variables de las que depende la capacitancia de la doble capa pueden ser el potencial del electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de iones, capas de óxidos especies adsorbidas y algunas otras.

Resistencia a la polarización (Rp): se dice que un electrodo esta polarizado cuando es forzado a cambiar su potencial de circuito abierto. La corriente fluye en la superficie donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. Cuando el electrodo se corroe en circuito abierto, finaliza en el potencial donde las corrientes anódica y catódica son iguales, si se aplica una pequeña señal se introduce un nuevo parámetro llamado resistencia a la polarización (Rp).

Resistencia a la transferencia de carga (Rtc): cuando una sola reacción electroquímica controla cinética de las reacciones. La velocidad de la reacción de transferencia de carga depende de la cantidad de electrones transferidos al metal y los iones de metal fundidos en el electrolito, la ley de Faraday es la expresión general que relaciona el potencial y la corriente. Para la polarización por transferencia de carga, la concentración de especies iónicas en el seno de la solución es igual en la superficie del electrodo, se aplica la ecuación de Buttler-Volmer simplificada de la ley de Faraday. Para un sistema en equilibrio y sobrepotenciales bajos la Rtc se calcula por medio de la ley de Faraday.

Difusión: La difusión crea la impedancia tipo Warburg que depende de la frecuencia del potencial de perturbación. En altas frecuencias la impedancia tipo Warburg es baja, mientras que a bajar frecuencias se genera una impedancia alta debido a que los reactantes tienen que difundirse en distancias alejadas. En el diagrama de Nyquist la impedancia de Warburg aparece como una línea diagonal de 45º y en el ángulo de fase exhibe un desplazamiento de fase igual 45º. Si la capa de

difusión tiene un espesor limite, la impedancia a bajas frecuencias es llamada "impedancia finita de Warburg".

Capacitancia del recubrimiento: un capacitor se forma cuando dos placas conductoras están separadas por un medio no conductor, llamado el dieléctrico. El valor de la capacitancia depende del tamaño de las placas, la distancia entre las placas, y las propiedades del dieléctrico. La capacitancia de un sustrato revestido cambia a medida que absorbe el agua. La EIE puede ser usada para medir ese cambio.

Elemento de fase constante (CPE): los capacitores en experimentos de EIE, a menudo no se comportan idealmente. En lugar de ello, actúan como un elemento de fase constante. El "capacitor de la doble capa" en las celdas reales a menudo se comporta como un CPE, no como un capacitor.

Inductor: La impedancia de una celda electroquímica a veces también parece ser inductiva. Algunos trabajadores han atribuido comportamiento inductivo a la formación de una capa superficial, como una capa pasivo o ensuciamiento. Otros han afirmado que el comportamiento inductivo resulta de errores en la medición, incluyendo procesos no ideales en el potenciostato. (Gamry Instruments, 2010).

1.11.3.2 ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LOS DATOS DE EIE

Los principios de esto son los mismos que para las mediciones de resistencia a la transferencia de carga (Rtc), con la mejora de que impedancia permite corregir la resistencia de la solución (Rs) por:

$$I_{corr}: B/ Rtc \qquad (48)$$

Donde:

B: coeficiente de Stern-Geary (Volts)

Rtc: resistencia a la transferencia de carga ($\Omega\ cm^{-2}$)

I_{corr}: densidad de corriente de corrosión (A)

Esta ecuación aplica igual para las mediciones en CD y CA. La resistencia medida por EIE se relaciona directamente con el proceso de corrosión. El valor apropiado de B depende del mecanismo de corrosión.

La confusión con los datos de EIE es que debe haber más de una resistencia para elegir. Se puede utilizar la resistencia a la transferencia de carga Rtc, con los coeficientes de Tafel.

1.11.4 RE

El ruido se ha definido como cualquier perturbación no deseada que oscurece o interfiere con una señal deseada. También se define como cualquier sonido no deseado. Por extensión, el ruido es cualquier perturbación no deseada dentro de una banda de frecuencia útil. Tal perturbación, cuando se produce, se llama interferencia.

Iverson en 1968, con sus estudios de transientes de corriente y utilizando solo un electrodo de platino, un electrodo de trabajo y un voltímetro de alta impedancia, realizó los primeros trabajos de RE, por lo cual se le considera de los precursores en la medición de esta técnica y de relacionarla con la corrosión localizada, Tyagai hizo lo mismo aproximadamente en el mismo tiempo.

El análisis inicial se enfocaba en las fluctuaciones en el potencial electroquímico; posteriormente, se observó que las fluctuaciones de corriente también se podrían estudiar. La combinación electroquímica de ruido de potencial y la corriente es más potente que las mediciones individuales.

Se ha considerado el ruido, a partir del hecho de que una corriente eléctrica no es un flujo continuo de fluido, sino una procesión de partículas. Estas partículas tienen energías cinéticas térmicas y, por tanto, componentes aleatorios de la velocidad, por lo que la procesión no es perfectamente regular, y sus irregularidades aparecen como un fondo de ruido a cualquier sonido que pueda transportar. El ruido es a veces llamado ruido fundamental y ha sido descrito como inevitable en la comunicación eléctrica. El ruido es una señal totalmente aleatoria. Consiste en componentes de frecuencia que son aleatorios tanto en amplitud como en fase. Aunque se puede medir el valor de r.m.s a largo plazo, la amplitud exacta en cualquier instante de tiempo no puede predecirse.

Para desarrollar la técnica de RE se llevan a cabo mediciones de fluctuaciones de corriente o potencial, los cuales se pueden identificar por medio de un pulso de carga eléctrica constante a través del tiempo. El RE puede ser generado por la transferencia de carga que ocurre en la superficie del metal, por las reacciones de disociación y oxidación o reducción que puedan ocurrir en el

sistema metal-electrolito, etc. Los resultados de las mediciones del RE se pueden analizar mediante dos diferentes procedimientos, el método estadístico y el método de análisis espectral.

1.11.4.1 CLASIFICACIÓN

De acuerdo con Hladky y Dawson, las fuentes de ruido electroquímico pueden ser clasificadas en 3 categorías:

1). Por efectos del transporte de cargas. Esta categoría abarca el ruido originado por la agitación térmica de los transportadores de carga, ruido causado por cambios de cargas en cantidades discretas etc.

2). Una segunda fuente de ruido se relaciona con los procesos que ocurren sobre la superficie de electrodo, específicamente por su heterogeneidad.

3.). La tercera fuente de ruido electroquímico puede deberse a cambios ambientales, tales como variaciones de los parámetros físicos y químicos del sistema en observación.

1.11.4.2 ANÁLISIS

Para manejar la técnica RE es necesario analizar varios dominios (series), entre ellos es posible mencionar:

1. **El dominio o series de tiempo.**

Este considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial como una función del tiempo. Dentro de este dominio está el análisis de transientes y los métodos estadísticos de análisis de datos: Media, varianza, desviación estándar, Sesgo, Kurtosis y Resistencia del Ruido.

Es el método más simple de análisis y el más directo, consiste en examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura.

2. **Métodos Estadísticos**

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra

de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores. La media o promedio es el más común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos períodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

3. El dominio de la frecuencia.

Este dominio examina las señales de RE en función de la frecuencia, aunque un potencial en el dominio del tiempo es un valor que varía como una función del tiempo y la misma señal en el dominio de la frecuencia varia como una función de la frecuencia, en ambos casos las señales tendrán un ángulo de fase y una amplitud a cada frecuencia dada. En este dominio se puede mencionar el análisis de la densidad de potencia espectral y la impedancia del RE.

Cuando se analizan las frecuencias presentes en una señal compleja, se divide la potencia entre las varias frecuencias. La gráfica de potencia en función de la frecuencia se conoce como espectro en potencia.

4. El dominio de Laplace.

Este dominio puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Generalmente este dominio se utiliza mucho en el análisis de circuitos eléctricos.

El método estadístico en el dominio del tiempo y el método de análisis espectral en el dominio de la frecuencia son dos de los métodos que más se han utilizado en el tratamiento matemático de los datos de RE.

Es importante hacer notar que otros métodos utilizados en el análisis de RE tienen buena aceptación. Entre estos métodos es posible mencionar:

a). Análisis de transientes, utilizado generalmente en el estudio de procesos de corrosión localizada, tales como picaduras y corrosión por esfuerzos.

b). El método detector de procesos estocásticos.

c). El método del Caos.

d). El método de Análisis de Onda de la señal de RE, el cual es capaz de revelar las características locales y globales de la señal.

e) Espectroscopia de Emisión Electroquímica. Este método es una técnica no destructiva, la cual realiza mediciones de velocidad de corrosión en tiempo real, además, identifica el fenómeno de corrosión que está sucediendo (localizado o general). Se diferencia de las técnicas de RE, en que uno de los electrodos de trabajo (mediciones de RE con dos electrodos de trabajo y uno de referencia) utilizados en el arreglo experimental, es sustituido por un micro-cátodo.

La Impedancia del RE (Zr), el Análisis de Espectros de potencias, la Resistencia del RE (Rr) y el índice de Localización (IL) son frecuentemente utilizados en el análisis de los datos obtenidos en las mediciones de RE.

Existen dos métodos utilizados para la estimación del espectro en potencia en estudios de ruido electroquímico: *La transformada de Fourier y el método de máxima entropía*. El primero produce un espectro ruidoso mientras que el segundo produce un espectro más liso, siendo ambos equivalentes.

Fenómenos de corrosión localizada, como el picado y la corrosión en hendiduras entre otros, por tratarse de procesos electroquímicos estocásticos relacionados con la activación y repasivación local en la interfase metal (capa pasiva) / electrolito representan también una importante fuente de ruido electroquímico. Precisamente, en este campo, es donde la técnica de ruido electroquímico ha experimentado sus mayores avances y ha permitido de forma única el registro de los procesos submicroscópicos que dan origen a estas formas de corrosión.

Adicionalmente, fuerzas hidrodinámicas en el electrolito, como el impacto de partículas sobre la superficie metálica en sistemas bajo corrosión-erosión, interacciones de orden físico de los productos de las reacciones electroquímicas como la evolución de Hidrógeno o el desprendimiento de gases, han sido considerados también como fuentes de ruido electroquímico y, solamente mediante la correcta elección de los parámetros de registro de la señal, podrán ser aisladas de aquellas directamente relacionadas con la disolución electroquímica del metal.

La técnica de RE se basa en medir las fluctuaciones de corriente y potencial de dos electrodos nominalmente idénticos.

En principio esta diferencia de potenciales y corriente debería ser igual a cero, pero dada las heterogeneidades de estos electrodos es posible observar estos picos o transientes en las mediciones, mismos que indican que existe un problema de corrosión localizada.

ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (IL)

El índice de Localización, es un parámetro definido como la relación de la desviación estándar de la corriente medida (σ¡), entre la raíz cuadrada media (RCM, por sus siglas en ingles) de la corriente medida (I_{RCM}). En términos generales se puede decir que es una medición de la señal, incluyendo el efecto de la corriente directa o la media de la corriente. Entonces se tiene que el IL es:

$$IL = \frac{\sigma I}{I_{RCM}} \tag{49}$$

RESISTENCIA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO (Rr).

Cuando se miden las fluctuaciones de ruido del potencial y del ruido de la corriente en forma simultánea es posible obtener la Rr, la cual se ha demostrado que está directamente relacionada con la resistencia a la polarización (Rr ~ Rp). La Rr se obtiene dividiendo la desviación estándar del potencial medido (σE) entre la desviación estándar de la corriente medida (σí)

$$Rr = \frac{\sigma E}{\sigma I} \tag{50}$$

Una vez obtenida la Rr, se puede calcular la corriente de corrosión (icorr), haciendo una similitud entre la Rr Y la Rp, utilizando la ecuación

$$Icorr = \frac{B}{Rr} \tag{51}$$

IMPEDANCIA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO (Zn).

Un gráfico de potencia presentado como una función de la frecuencia es denominado como un espectro de potencia. Una vía para analizar los datos de RE, es obtener la Densidad de Potencia Espectral (DPE) de los datos medidos en el dominio del tiempo, usando métodos tales como la Transformada Rápida de Fourier (TRF) y el Método de Máxima Entropía (MME), la Zr se obtiene dividiendo, para cada frecuencia analizada, la DPE del potencial (¥e) entre la DPE de la corriente (¥I).

$$Zn(f) = \sqrt{\frac{¥e(f)}{¥e(f)}} \qquad (52)$$

RUIDO ELECTROQUÍMICO APLICADO A CORROSIÓN POR FLUJO

La corrosión del acero de la tubería es un problema importante en la industria petrolera pues el hidrocarburo o sus derivados a transportar pueden contener algunos agentes agresivos como CO_2 y H_2S. Es importante señalar que el régimen de fluidos es un tema importante a estudiar porque el fenómeno de la corrosión puede ser influenciado por el movimiento relativo entre el metal y la solución corrosiva; Este movimiento de fluido incrementa el transporte de masa y calor y producir con este hecho, el incremento de la velocidad de corrosión (V_{corr}).

En el transporte de hidrocarburos o de cualquier otra sustancia para procesos industriales, existen condiciones de flujo turbulento casi siempre y el efecto que este tiene sobre la corrosión de los materiales metálicos es una de las grandes problemáticas que existen, para poder entender su mecanismo es necesario hacer estudios mediante equipos que permitan simular perfectamente de manera controlada esas variables. Algunos sistemas hidrodinámicos de laboratorio se han utilizado con diferentes grados de éxito. Entre estos sistemas hidrodinámicos se han utilizado electrodos de cilindros rotatorios, segmentos de tubería, segmentos de tubería concéntricos, chorros de choque sumergidos y bucles de circuito cerrado y han sido importantes para mejorar la comprensión del proceso de corrosión que tiene lugar en condiciones de flujo turbulento. Uno de los equipos más importantes es el Electrodo de cilindro rotatorio (ECR). Se ha ganado popularidad en los estudios de corrosión debido principalmente a sus características, como su funcionamiento principalmente en condiciones de flujo turbulento, su hidrodinámica bien definida, facilidad de montaje y desmontaje, menor volumen de fluido utilizado y control de flujo y temperatura más fácil. El ECR en estudios de laboratorio de corrosión es una herramienta útil para la comprensión de procesos de transferencia de masa, efectos de películas superficiales, fenómenos de inhibición, etc., que tienen lugar en condiciones de flujo turbulento. Se ha encontrado que para un ECR encerrado en una célula concéntrica, La transición entre el flujo laminar y turbulento se produce a valores de Reynolds de 200 aproximadamente.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAL Y EQUIPO

Preparación de la muestra

Las muestras utilizadas fueron obtenidas de una sección de varilla de acero inoxidable súper dúplex (Zeron 100) grado UNS S32760 (SSD), cuya composición química se puede apreciar en la tabla 6. Las muestras de acero súper dúplex fueron forjadas de forma cilíndrica proporcionando un área de exposición de 3.76 cm^2, con medidas de diámetro exterior de 1.2 cm y 1 cm de longitud (figura 8), las cuales se montaron en el ECR (figura 9), para llevar a cabo las pruebas electroquímicas.

Tabla 6. Composición química del acero inoxidable súper dúplex (Zeron 100).

Elem.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	W	N	V	Fe
%peso	0.017	0.24	0.54	0.021	0.001	24.97	3.58	6.97	0.52	0.54	0.22	0.1	62.281

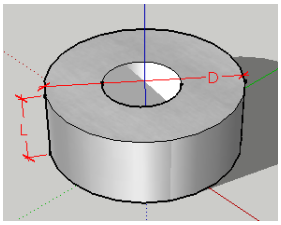


Figura 8. Electrodos de acero súper dúplex.

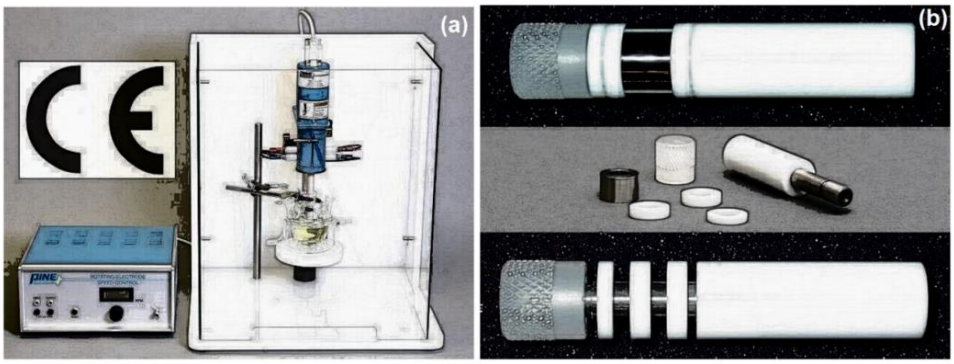


Figura 9. a) ECR y Unidad de control marca PINE, b) Rotor del ECR.

La superficie fue pulida con papel abrasivo de SiC con grados 220, 320, 400 y 600, antes de cada serie de pruebas electroquímicas con duración de 120 horas. Al final fueron limpiadas de acuerdo con la Norma ASTM G1 – 90. (American Society for Testing and Materials, 1999).

Limpieza mecánica

Haciendo uso de un cepillo de cerdas plásticas, se trató de remover todos los productos de corrosión superficiales.

Limpieza química

De acuerdo a la norma ASTM G1-90, se realizó la limpieza química por inmersión de la muestra en una solución de 100 ml. de ácido nítrico (HNO_3, sp gr 1.42) y 20 ml. de ácido fluorhídrico (HF, sp gr 1.198-48%), durante un tiempo de 20 min a temperatura ambiente. Luego de haber lavado químicamente las muestras, fueron empacadas con algodón para evitar el contacto con la humedad y otros contaminantes con la superficie del metal hasta llevarlos al MEB para observarlas a magnificaciones de 1000x, 1500x, 5000x y 10000x.

2.2 PREPARACIÓN DEL MEDIO DE PRUEBA

El estudio experimental del presente trabajo se llevó a cabo en una solución de agua de mar sintética (AM), elaborada en base a la norma ASTM D1141 (American Society for Testing and Materials, por sus siglas en ingles).

El tiempo de exposición del acero súper dúplex en el agua de mar fue de 120 horas. Para el estudio del efecto de la velocidad de flujo, se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio a las velocidades de rotación (1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 RPM) y condiciones estáticas.

2.3 ARREGLO EXPERIMENTAL

El material utilizado en las pruebas electroquímicas fue un electrodo de cilindro rotatorio (figura 10) con el objetivo de controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema, con muestras de acero inoxidable súper dúplex (Zeron 100), previamente lijadas como electrodo de trabajo (ET), ensamblado a una celda electroquímica acrílica constituida por un electrodo de calomel saturado

(SCE) como electrodo de referencia (ER) y una barra de grafito como electrodo auxiliar (EA), inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas y de flujo (100, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 RPM). Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un Potenciostato-Galvanostato ACM instruments modelo Gill AC.

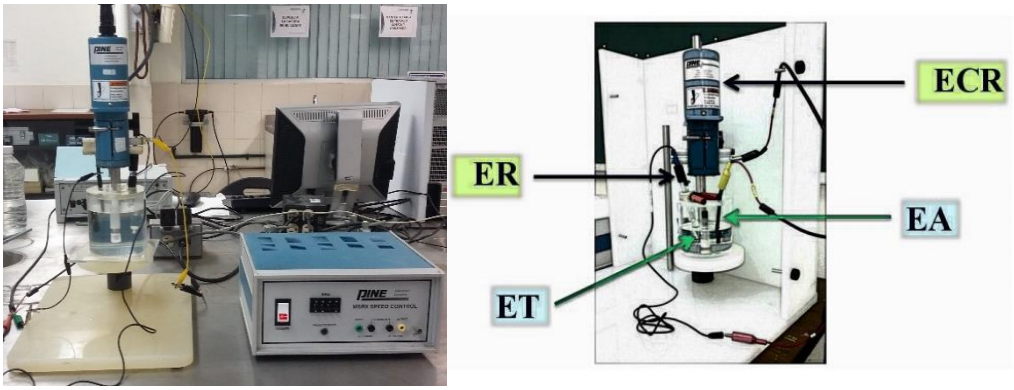


Figura 10 Montaje de la celda experimental en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

En el caso de la técnica de ruido electroquímico, para llevarla a cabo se usan dos muestras de metal nominalmente idénticas y está requiere la implementación de dos electrodos de trabajo conectados a dos cilindros rotatorios a la misma velocidad de flujo, y conectados electrolíticamente mediante un puente salino en forma de U, construido a partir de una solución de agar-agar con solución saturada de cloruro de potasio (KCl) (ver figura 11). Es importante mencionar que el agar-agar es un polisacárido que le da una textura gelatinosa a la solución y por tener una carga neutra no interacciona con otros compuestos. La conducción de electricidad desde una solución electrolítica a la otra ocurre por un desplazamiento de los iones positivos en el puente en una dirección. (West et al., 1995).

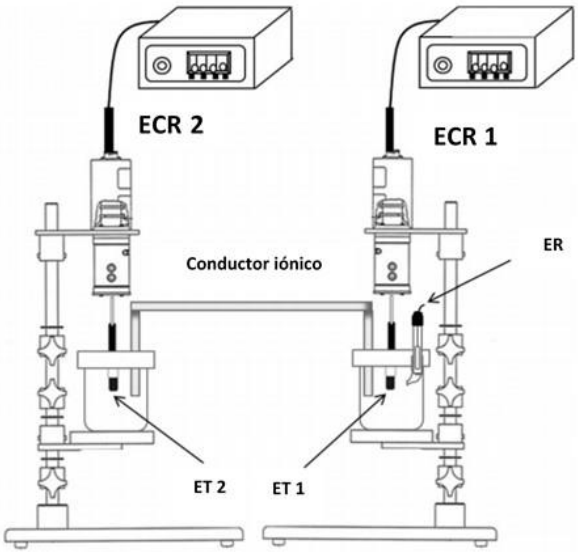


Figura 11. Arreglo experimental usado para la medición de Ruido en condiciones de Flujo Turbulento.

2.4 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas de corrosión y técnicas de caracterización utilizadas en las mediciones fueron:

- **Medición del potencial de corrosión (E_{corr}).** Se monitoreó la estabilización del potencial de corrosión del electrodo de trabajo durante un tiempo determinado de 2 horas.
- **Curvas de polarización (CP).** Se polarizó el electrodo de trabajo aplicando un sobrepotencial de ± 500 mV con respecto al E_{corr} utilizando una velocidad de barrido de 1 mV/s (Genescá, 2002).
- **Curvas de polarización anódicas.** Se aplicó al electrodo de trabajo un sobrepotencial de -20 mV a +500 mV con respecto al E_{corr} utilizando una velocidad de barrido de 1 mV/s.
- **Curvas de polarización catódicas.** Se aplicó al electrodo de trabajo un sobrepotencial de -500 mV a +20 mV con respecto al E_{corr} utilizando una velocidad de barrido de 1 mV/s.
- **Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE):** Se realizó de acuerdo a la norma ASTM G-106 (ASTM, 2004), utilizando un rango de frecuencia de 0.01 Hz-10,000 Hz y tomando 7 puntos/década. La amplitud del potencial fueron 10 mV.
- **Ruido Electroquímico (RE).** Se realizarán mediciones de Ruido electroquímico con

respecto al tiempo, tomando como tiempo total de exposición 120 horas. En cada lectura se tomaron 1200 puntos, tomando un punto cada segundo (1Hz). Los métodos de análisis de RE fueron índice de localización (IL), análisis de transientes de potencial y corriente, asi como, resistencia del ruido (Rn).

Los parámetros electroquímicos fueron medidos con un potenciostato-galvanostato y almacenados en una computadora para su análisis posterior.

2.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Exposición de muestras para MEB

Se expusieron 2 de las 6 muestras de acero súper dúplex a 5 días de inmersión en agua de mar, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000 y 5000 RPM, posteriormente fueron limpiadas químicamente y caracterizadas superficialmente en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), esto para conocer la morfología del proceso de corrosión.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Ecorr CON RESPECTO AL TIEMPO

La figura 12 muestra los resultados obtenidos de la medición del potencial con respecto al tiempo del SSD inmerso en agua de mar sintética a condiciones estáticas y de flujo (100, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 rpm).

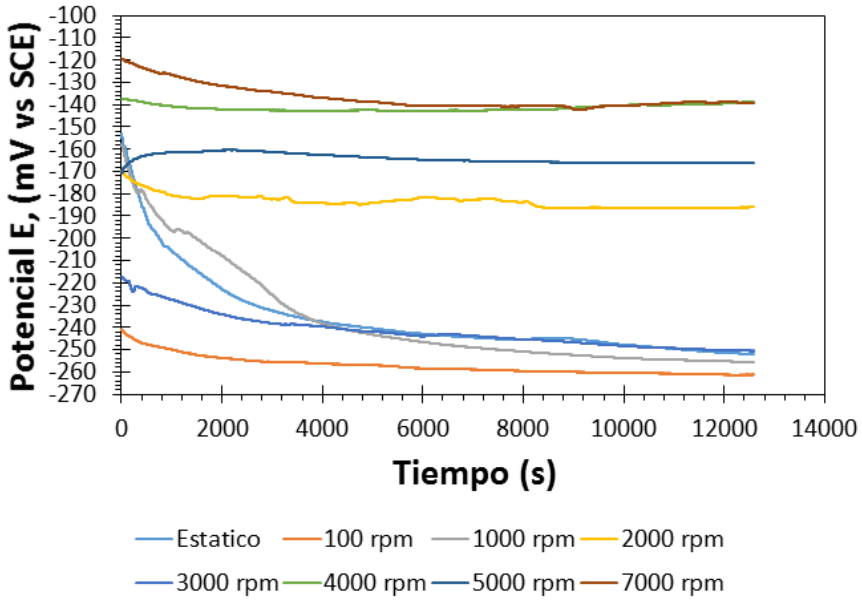


Figura 12. E_{corr} con respecto al tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a diferentes velocidades de flujo.

3.1.1 ANÁLISIS

El comportamiento de las gráficas muestra que el potencial del SSD tiende a ser más electropositivo a mayor velocidad de rotación, lo cual indica que las reacciones de óxido reducción están siendo afectadas por esta condición. Además, Se puede apreciar que el potencial de corrosión oscila entre los -120 mV a -260 mV, estimándose un tiempo de estabilización de 2 horas.

3.2 SEGUIMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp) CON RESPECTO AL TIEMPO.

Las figuras 13 (a, b, c, d y e) presentan los valores de V_{corr} calculados a partir de los datos experimentales de R_p en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex en agua de mar, bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento. Es a través de los resultados de R_p que se permite calcular los valores de corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern & Geary (Genescá, 2002). La constante de Stern & Geary (B) se obtuvo a partir de los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica y catódica. Usando la R_p y la B se calculó la i_{corr}, para posteriormente calcular la V_{corr} en unidades de penetración (mm/año).

En la figura 13(a) se puede observar que la velocidad de corrosión tiende aumentar en función del tiempo de inmersión teniendo, valor más alto la V_{corr} obtenida a las 24 hrs de inmersión del acero súper dúplex. Mientras que en la figura 13(b) podemos observar que se presenta el mismo valor de V_{corr} entre las 0h y 6h de inmersión del acero súper dúplex, para aumentar considerablemente a las 12 h y mantenerse así al final de la experimentación de 24h. En la figura 13(a) el valor de V_{corr} del acero a condiciones estáticas varió en un rango de 0.0024 a 0.0046 mm/año aproximadamente y a condiciones de flujo turbulento de 1000 RPM (13b), el rango de V_{corr} es de 0.0021 a 0.0034 mm/año aproximadamente.

En la figura 13(c) se presentan los valores de V_{corr} a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y es posible observar como los valores aumentan considerablemente del inicio de la experimentación de 0h a 6h en un rango de 0.0001 a 0.00066 mm/año aproximadamente, para disminuir al final de la experimentación de 12 h a 24 h a un rango de 0.00028 a 0.00013 mm/año aproximadamente. Esto es atribuido principalmente a la generación de una capa de productos de corrosión en la superficie del electrodo, al rompimiento de esta misma, y su posterior regeneración.

En la figura 13(d) se presentan los valores de V_{corr} a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y podemos observar como presenta un incremento en la Vcorr con el transcurso del tiempo de inmersión del acero súper dúplex en AM con un rango de 0.002 a 0.0041 mm/año aproximadamente.

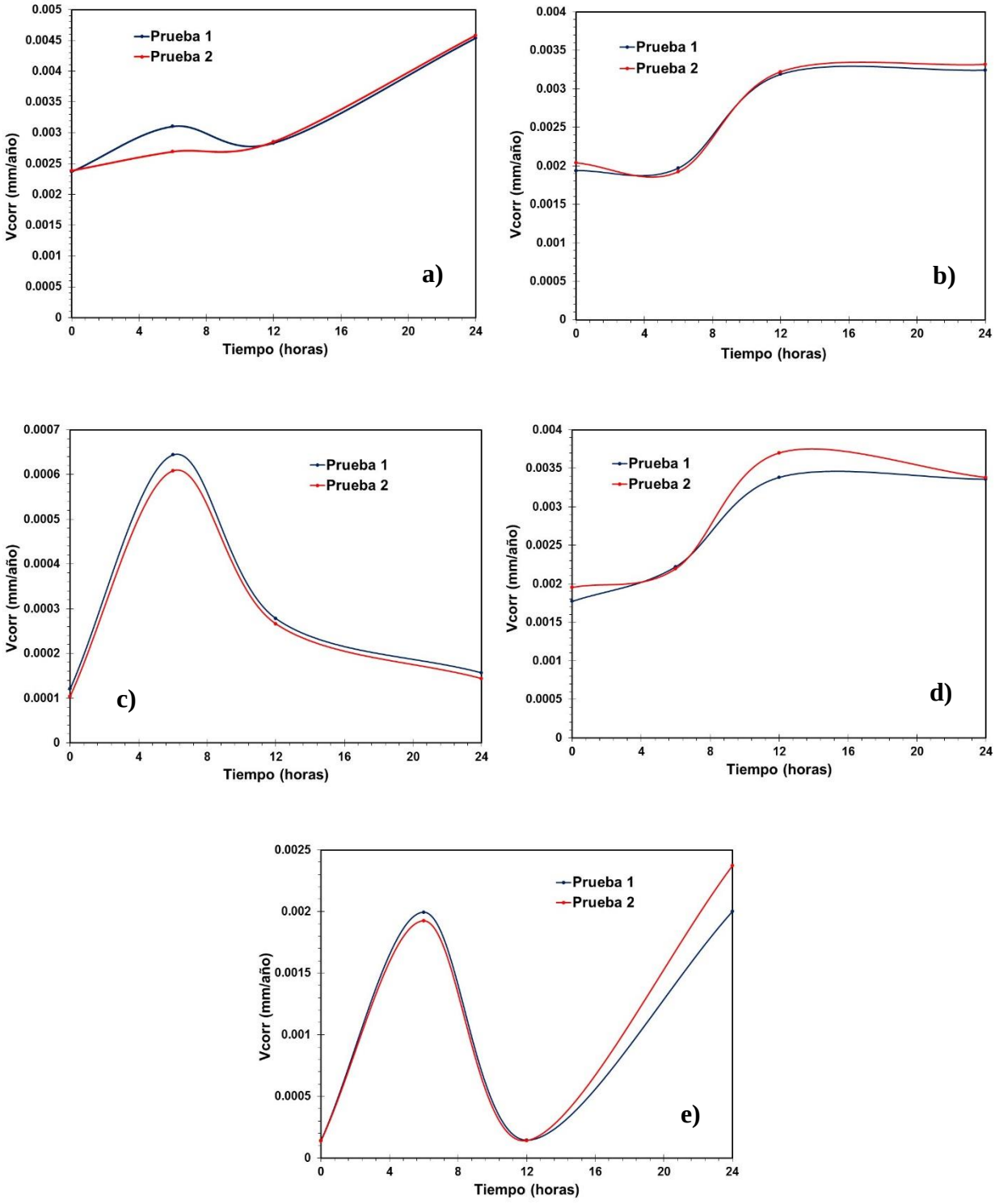


Figura 13. V_{corr} obtenida de R_p, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas (a) y condiciones de flujo turbulento 1000 (b), 3000 (c), 5000 (d) y 7000 rpm (e).

En la fig. 13 (e) se presenta la variación de V_{corr} a condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y es posible decir que los valores aumentan considerablemente del tiempo de inicio de la experimentación 0h a las 6 h, para posteriormente disminuir a las 12h y volver aumentar a las 24 h en un rango de 1.20454E-08 a 0.0024 mm/año aproximadamente. Finalmente es posible decir, que en todas las condiciones evaluadas existe buena reproducibilidad de resultados en la técnica de R_p.

En la figura 13, se puede observar la reproducibilidad de las V_{corr} obtenidas en las pruebas 1 y 2. Para fines de estudio se utilizó la corrida 1.

En la figura 14 se presenta un gráfico comparativo de las V_{corr} del acero súper dúplex inmerso en AM en función del tiempo a condiciones estáticas y bajo las diferentes condiciones de flujo.

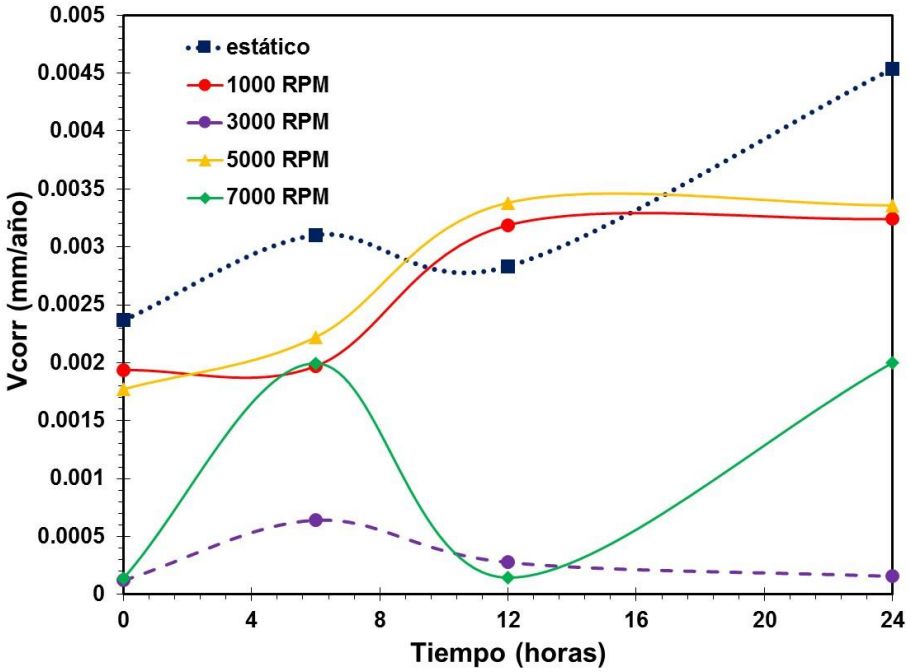


Figura 14. V_{corr}, obtenida de R_p en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm).

En forma general para el caso de las figura 14 es posible decir que los valores de V_{corr} obtenidos del acero súper dúplex inmerso en AM en función del tiempo son mayores a condiciones estáticas que de flujo turbulento (1000, 3000, 5000, y 7000 rpm) y que estos valores aumentan y disminuyen a medida que aumenta el tiempo de inmersión en AM. Este aumento y disminución de

los valores de V_{corr} se atribuyen principalmente a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión absorbidas sobre la superficie metálica respectivamente, así como al comportamiento caótico que tiene el fluido provocando con esto una limitación en la superficie del metal del reactivo catódico.

El comportamiento observado a condiciones de flujo turbulento puede ser atribuido principalmente a que el fluido puede limitar el proceso de difusión de la especie electroactiva a reducir, conllevando con esto a una disminución de la velocidad de reacción de reducción (Galván et. al 2007). El aumento y disminución de V_{corr} con el paso del tiempo de inmersión del acero súper dúplex inmerso en AM puede ser atribuido a que la película de productos de corrosión sobre la superficie del metal se rompe (aumento de la V_{corr}) para después regenerarse (disminución de la V_{corr}); donde la ruptura de dicha película es atribuida principalmente a dos procesos, el efecto mecánico del fluido sobre la película (esfuerzo de corte) y al efecto químico de los iones cloruros.

En la figura 15 se observa la V_{corr} obtenida de R_p en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm). Con el fin de conocer el comportamiento y resultados de la V_{corr} del acero súper dúplex inmerso en AM a lo largo de un mayor tiempo de experimentación, se expuso a 5 días de tiempo de inmersión, dando como resultado que la V_{corr} presenta la misma tendencia que en la figura 14 con un tiempo de experimentación de 24h, donde se presenta la mayor V_{corr} a condiciones estáticas que a flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm) y, estos valores aumentan y disminuyen a medida que aumenta el tiempo de inmersión del acero en AM en un rango de 0.0005 a 0.0046 mm/año aproximadamente.

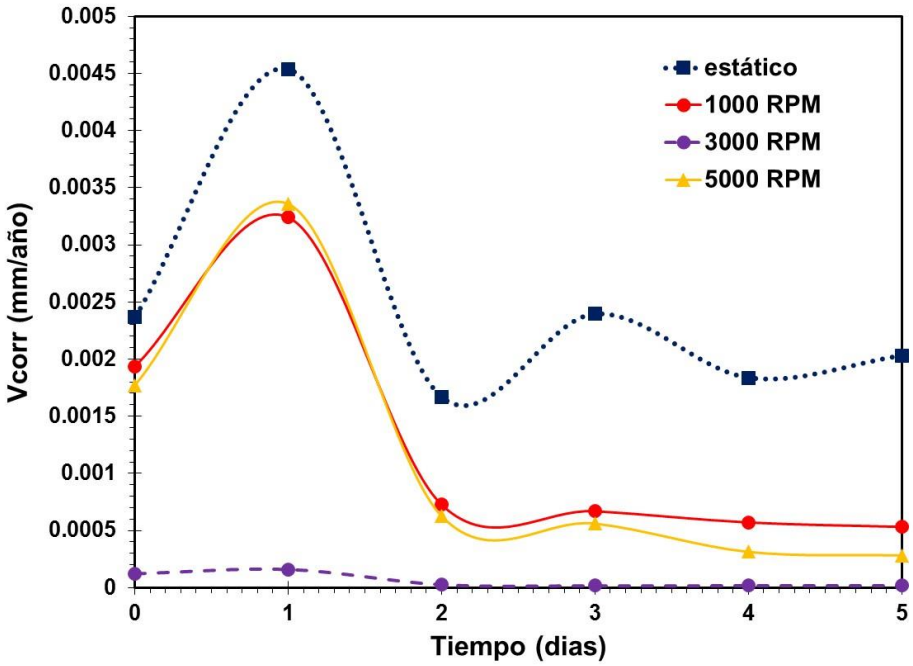


Figura 15. V_{corr} obtenida de R_p del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm).

Si bien la técnica R_p permite conocer la V_{corr}, se ha podido observar que no se tiene evidencia de la etapa controlante que se ha sugerido con la ayuda de la teoría electroquímica, para ello se hace uso de las curvas de polarización, mediante las cuales es posible visualizar los fenómenos cinéticos que ocurren dentro de una celda de corrosión, permitiéndonos asegurar cuales son los procesos que con más lentitud ocurren, son éstos a los que llamamos paso controlante. (Jones 1996; Videla & Salvarezza, 1984; West, 1986; Galvele, 1979).

3.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Las curvas de polarización (CP) del acero súper duplex en AM, se realizaron a condiciones estáticas (0 rpm) y de flujo turbulento (100, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 7000 rpm) a temperatura ambiente y presión atmosférica del Puerto de Veracruz.

Se realizaron 2 experimentaciones por cada condición de flujo, esto para fines de tener reproducibilidad en los datos obtenidos. Cada experimentación realizada se mencionará como prueba 1 y 2.

3.3.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN TOTAL

De la figura 16 a la 19 se muestran las curvas de polarización totales del acero súper duplex inmerso en AM sintética a diferentes velocidades de flujo.

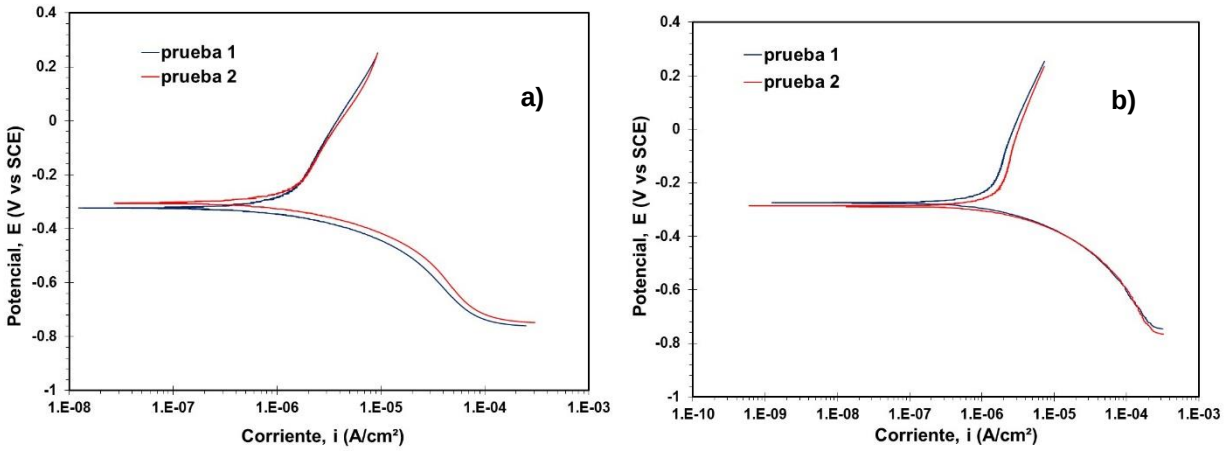


Figura 16. Curva de polarización total del SSD en AM a condiciones estáticas (a) y bajo una velocidad de flujo de 100 rpm (b).

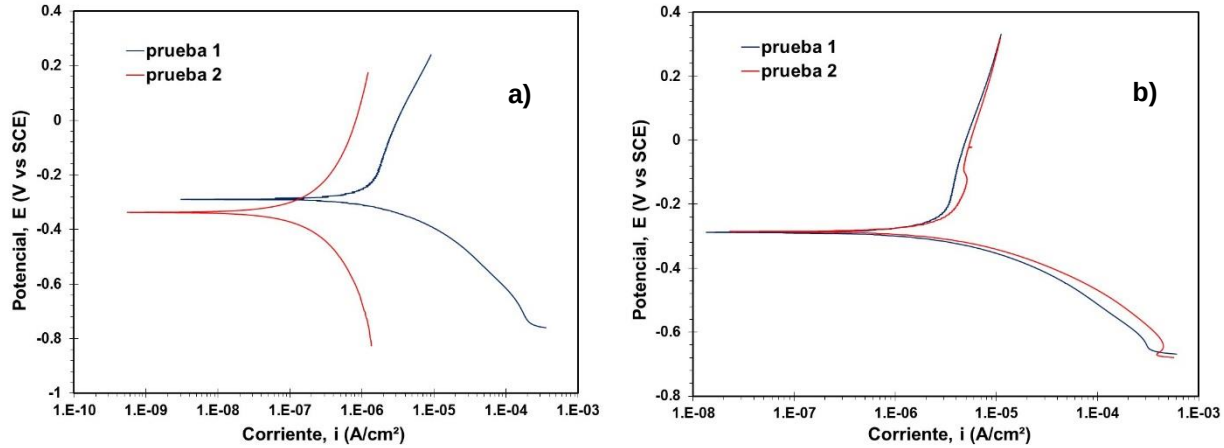


Figura 17. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 1000 rpm (a) y 2000 rpm (b).

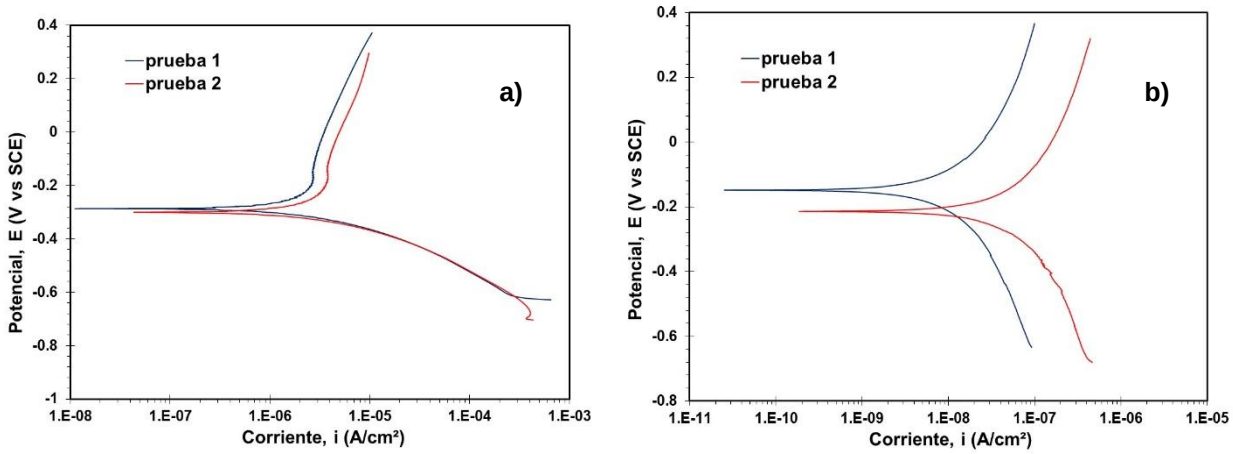


Figura 18. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 3000 rpm (a) y 4000 rpm (b).

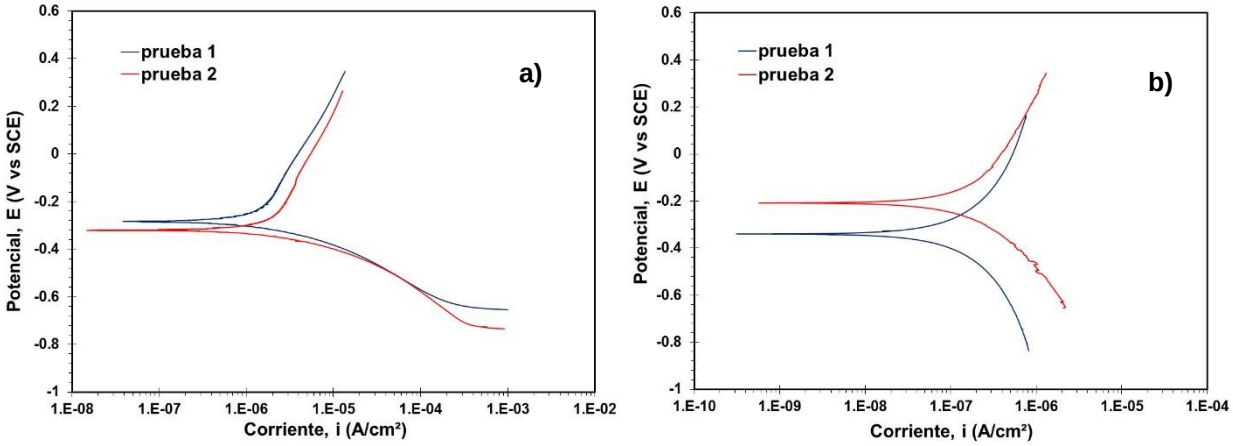


Figura 19. Curva de polarización total del SSD en AM bajo una velocidad de flujo de 5000 rpm (a) y 7000 rpm (b).

3.3.1.1 ANÁLISIS

En las curvas de polarización de las figuras 16 a la 19 se puede observar que, en todos los casos, las pendientes anódicas de Tafel presentan valores muy elevados, principalmente a 2000 rpm. Este comportamiento es atribuido a un proceso de transferencia de masa provocado principalmente por la difusión del oxígeno a través de la película de productos de corrosión absorbida en la superficie metálica, aunado a esto, se tiene también la influencia del flujo turbulento, el cual limita la llegada del reactivo catódico a la superficie metálica. Este hecho indica que un proceso de difusión está influenciando la reacción de oxidación del metal. Por otro lado, en las curvas catódicas es posible

observar que se presenta un proceso mixto, donde la transferencia de carga está siendo influenciada por un proceso de trasferencia de masa.

Es importante mencionar que en todas las curvas de polarización bajo todas las condiciones de flujo se presenta buena reproducibilidad.

Para fines de estudio, se analizó la corrida 1 de la experimentación de curvas de polarización total.

3.3.2 PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS FIGURAS 16 A LA 19

En la tabla 7 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización totales. Estos parámetros son pendiente anódica (b_a) y catódica (b_c) de Tafel, constante de Stern – Geary (β) y densidad de corriente (i_{corr}).

Tabla 6. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de las figuras 16 a la 19.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN (rpm)	b_a (V/déc. i)	b_c (V/déc. i)	β (V)	i_{corr} (A/cm^2)
0	0.66393	0.18595	0.06315868	2.27E-06
100	0.7726	0.18156	0.06391839	3.63E-06
1000	0.76338	0.17176	0.06096188	2.52E-06
2000	1.03	0.14837	0.05638633	4.31E-06
3000	0.78201	0.18568	0.06523991	6.80E-06
4000	0.24139	0.14305	0.03905267	3.58E-09
5000	0.39068	0.14761	0.04657928	3.26E-06
7000	0.21684	0.14866	0.03834584	6.23E-08

3.3.2.1 ANÁLISIS

En la tabla 7 se puede corroborar el análisis cualitativo realizado a las CPT de las figuras 16 a la 19. Esto es, las pendientes anódicas de Tafel presentan valores grandes correspondientes a procesos

de corrosión donde el paso más lento es realizado por la transferencia del oxígeno a través de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica. En el caso de las pendientes catódicas se observa que corresponden a procesos de transferencia de carga con influencia de transferencia de masa. Es importante mencionar que a condiciones de flujo (4000 rpm) se observa la menor densidad de corriente de corrosión.

3.3.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

En la figura 20 se muestran los valores obtenidos del cálculo de la velocidad de corrosión del SSD en agua de mar bajo las diferentes velocidades de flujo utilizadas en el presente trabajo de investigación. Es importante mencionar que se utilizaron las curvas de polarización totales de la prueba 1 para los cálculos de la V_{corr}.

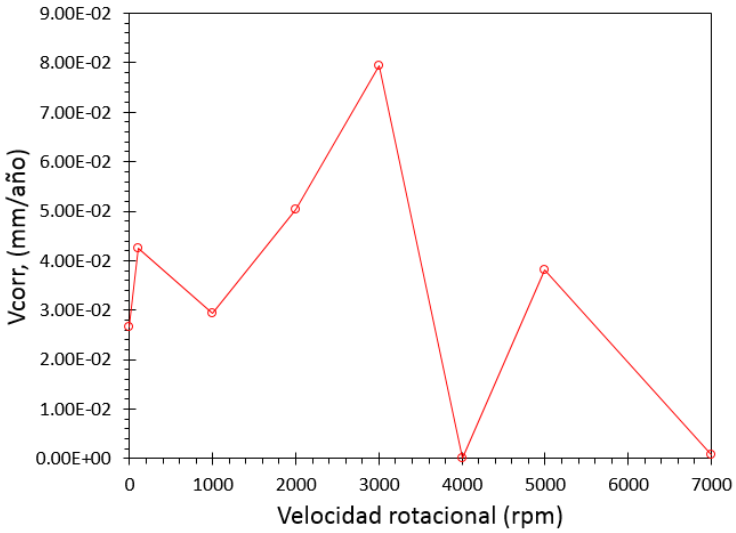


Figura 20. V_{corr} obtenida con CPT**,** con respecto a la velocidad de flujo del acero súper dúplex inmerso en AM.

3.3.3.1 ANÁLISIS

En la figura 20 se puede observar que los valores de velocidades de corrosión (V_{corr}) aumentan y disminuyen a medida que aumentamos la velocidad de flujo. Esto es atribuido a la ruptura de la película de productos de corrosión que se adsorbió en la superficie metálica con lo cual aumenta la $V_{corr,}$ en el caso de la disminución se atribuye a la regeneración de la película de productos de corrosión la cual aísla parcialmente al metal del medio corrosivo. A medida que aumenta la

velocidad de rotación (flujo turbulento) la V_{corr} disminuye lo cual es atribuido a la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica, la cual formo una interface metal-electrolito. Es importante mencionar que los valores de V_{corr} a 4000 y 7000 rpm son menores que los valores de V_{corr} a condiciones estáticas, esto es atribuido principalmente a que el movimiento caótico limitó la difusión del oxígeno del seno de la solución hacia la superficie del metal, con lo cual disminuyó el proceso de corrosión. Es importante resaltar la estabilidad de la película de productos de corrosión, la cual no fue afectada por el esfuerzo de corte.

3.3.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS

La figura 21 muestra las curvas de polarización anódicas obtenidas experimentalmente del SSD inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de flujo. Estas curvas de polarización anódicas se obtuvieron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Es importante mencionar que, con la finalidad de hacer un análisis cinético anódico, se realizaron las curvas de polarización exclusivamente en la rama anódica de las curvas. Para fines de estudio se utilizó la corrida 1, la prueba 2 se puede observar en el anexo A.

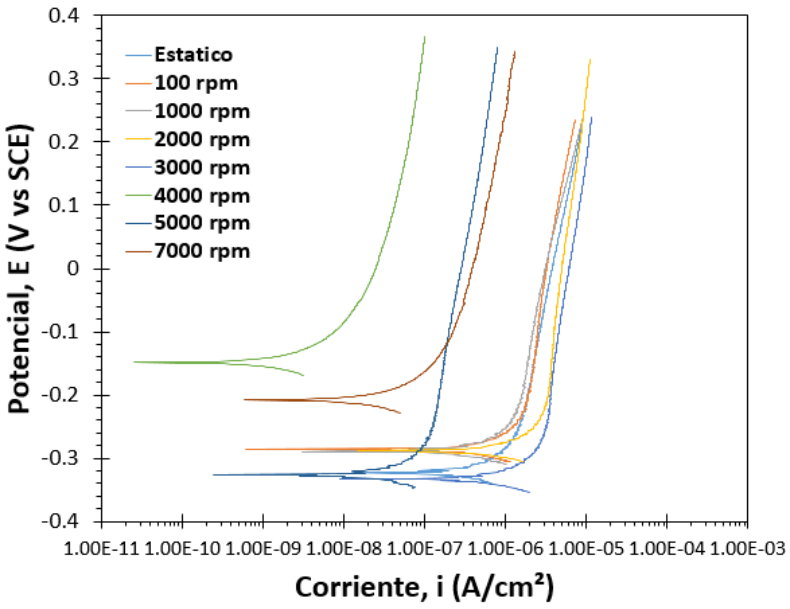


Figura 21. Curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm) del acero súper dúplex inmerso en AM.

3.3.4.1 ANÁLISIS CURVAS ANÓDICAS

En la figura 21 se puede observar que los valores de corriente de las curvas, aumentaron y disminuyeron a medida que aumentó la velocidad de flujo; estos resultados confirman el comportamiento observado en las curvas de polarización totales. Además, es posible observar que un proceso de pasivación está afectando la superficie del metal en un valor cercano al 100%, esto es, que la reacción de oxidación está dominada por un proceso de transferencia de masa, donde el oxígeno puede estar difundiendo a través de la película de productos de corrosión adsorbida en la superficie del metal.

3.3.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICAS

En las figura 22 se presentan las curvas de polarización catódicas (CPC) a diferentes velocidades de flujo, Estas curvas de polarización se generaron a partir del proceso de corrosión del SSD inmerso en agua de mar. Para fines de análisis se tomaron en cuenta las curvas catódicas de la prueba 1. La prueba 2 se puede observar en el anexo A.

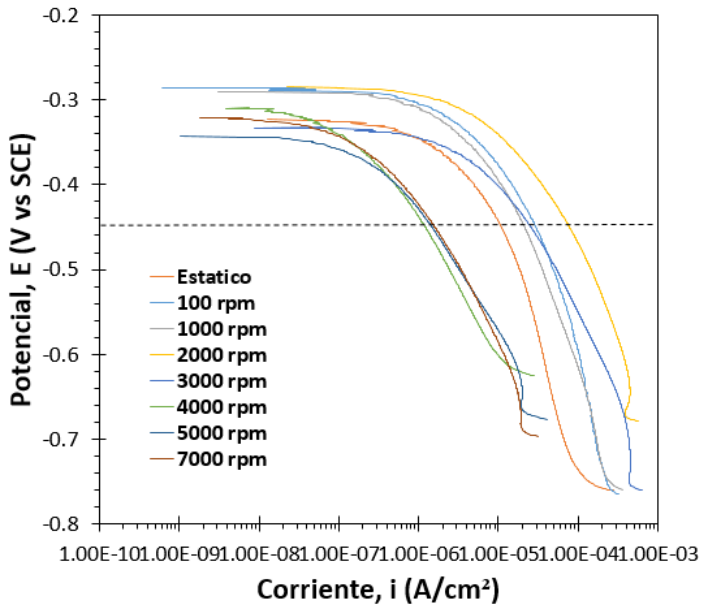


Figura 22. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm) del acero súper dúplex inmerso en AM.

3.3.5.1 ANÁLISIS CURVAS CATÓDICAS

En la figura 22 es posible observar que, en las CPC a todas las velocidades de rotación, no presenta una corriente limite definida que indique la trasferencia de masa total, sin embargo, podemos observar un proceso de polarización mixto, es decir, se presenta el fenómeno de trasferencia de carga el cual está siendo influenciado por un proceso de trasferencia de masa (difusión).

Con la finalidad de obtener una densidad de corriente catódica (i_c), la cual puede ser atribuida al proceso de trasferencia de masa, se determinó la i_c a un potencial dado de -450 mV en todas las CPC.

3.4 VELOCIDAD PERIFÉRICA

En la figura 23 se muestra la velocidad rotacional con su equivalencia de velocidad periférica o lineal (con el fin de facilitar la realización de la ecuación de Eisenberg para su utilización en la comparación de la densidad de corriente teórica experimental) con respecto al número de Reynolds para identificar el tipo de flujo que sucede en el sistema (laminar o turbulento).

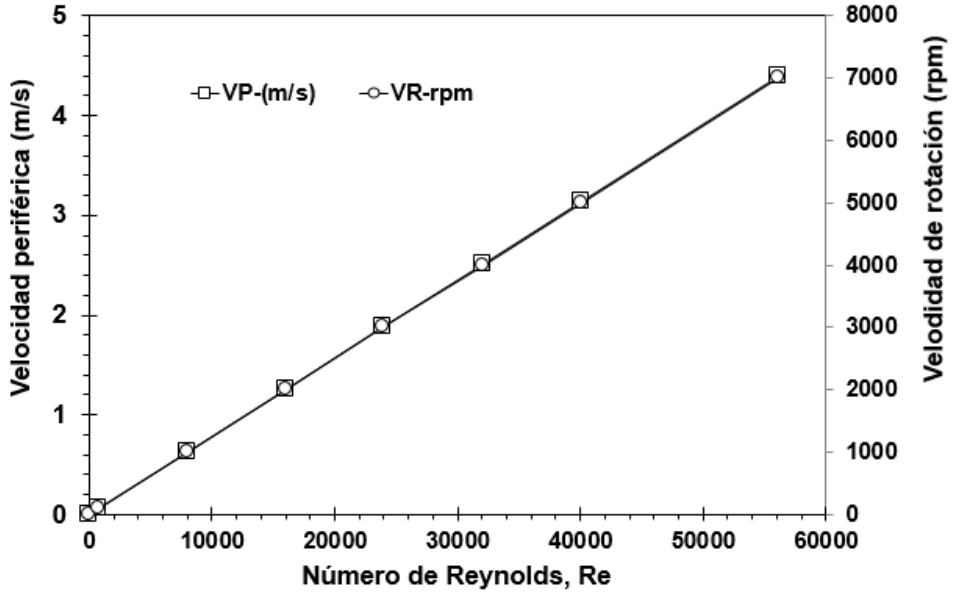


Figura 23. Número de Reynolds con respecto a la velocidad de rotación y su equivalencia en velocidad periférica.

3.4.1 ANÁLISIS

Recordando que el número de Reynolds determina el régimen de flujo del fluido en estudio, se puede observar que el número de Reynolds es directamente proporcional a la velocidad de flujo y que a partir del 1000 rpm ya se considera un régimen neto de flujo turbulento.

3.5 Ecorr CON RESPECTO A LA VELOCIDAD PERIFÉRICA.

La figura 24 muestra el potencial de corrosión de cada velocidad rotacional elevado a la 0.7 para obtener la mayor linealidad de las lecturas requerida para la determinación de la ecuación de Eisenberg.

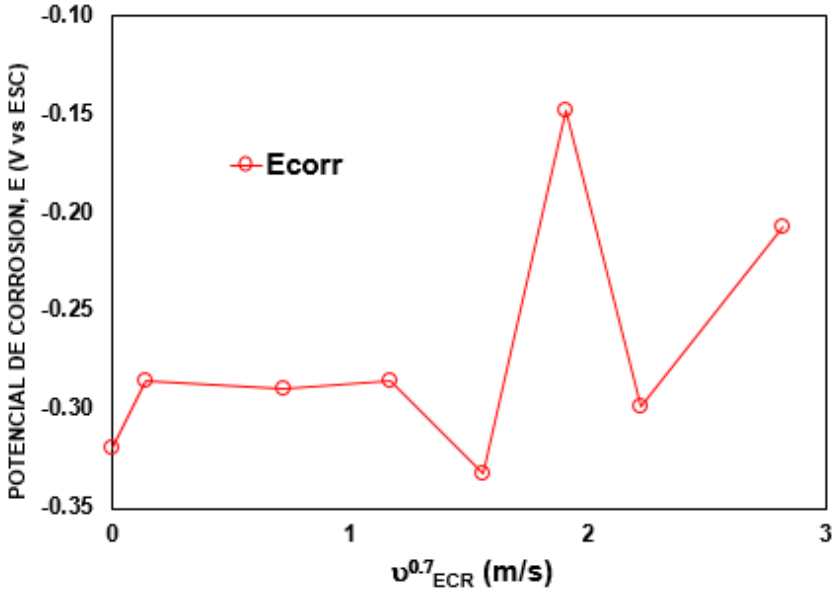


Figura 24. Potencial de corrosión en función de la velocidad periférica del ECR.

3.5.1 ANÁLISIS

Como se puede observar en la figura 24, los potenciales de estabilización varían con respecto a la velocidad rotacional lo cual indica que las reacciones de óxido reducción están siendo afectadas por el flujo.

3.6 DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA

Si se considera que el oxígeno disuelto en el medio electrolítico es el principal agente a reducir, es posible calcular la densidad de corriente catódica debido a la reducción del oxígeno ($i_{lim,\,O_2}$) mediante la expresión propuesta por Eisenberg, Tobias &Wilke, 1954.

$$i_{\lim,O2} = 0.0791 n F C_{b,O2} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{O2} \upsilon_{ECR}^{0.7} \qquad (53)$$

Dónde: *n*, es el número de electrones intercambiados, *F* es la constante de Faraday, $C_{b,O2}$ es la concentración de la especie O_2 en el seno de la solución, d_{ECR} es el diámetro del ECR, ν es la viscosidad cinemática, Do_2 *es* el coeficiente de difusión del O_2, υ_{ECR} es la velocidad periférica del ECR a la potencia 0.7 expresada en m/s.

En la figura 25 se puede observar la densidad de corriente catódica (i_c) obtenida de las curvas de polarización de la figura 22, con respecto a la velocidad periférica (m/s) elevado a la 0.7.

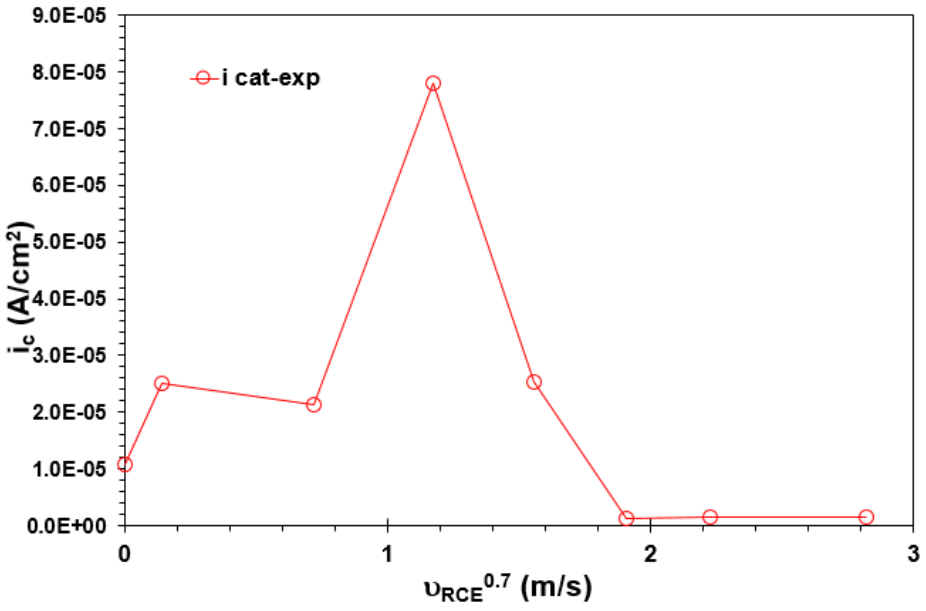


Figura 25. Densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica del ECR.

3.6.1 ANÁLISIS

Los resultados mostrados en la figura 25 muestran que la i_c es afectada por la velocidad de flujo y que esta corriente puede ser asociada a la difusión del O_2 del seno de la solución a la superficie del electrodo, donde se llevará a cabo la reducción del oxígeno, esto se presenta en las velocidades de flujo de 100 a 3000 rpm. Es importante decir que la i_c aumenta y disminuye con el incremento de la velocidad de flujo, esto puede ser atribuido a la ruptura de película (aumento de la V_{corr}) y su posterior regeneración (disminución de la V_{corr}).

A partir de las velocidades de 4000 y hasta 7000 rpm los valores de i_c son menores que la i_c a condiciones estáticas por lo cual este comportamiento indica que el flujo turbulento no tiene influencia en la cinética catódica del acero súper dúplex bajo estas condiciones de flujo turbulento. De manera general es posible decir que la cinética catódica que se lleva a cabo en la superficie del electrodo no está controlada completamente por un proceso de transferencia de masa.

Es importante mencionar que después de la velocidad de rotación de 3000 rpm, la i_c tendió a disminuir hasta obtener valores más que pequeños que los obtenidos a condiciones estáticas, con lo cual es posible decir que el flujo turbulento limitó el suministro del oxígeno del seno de la solución a la superficie y que la película de productos de corrosión fue muy estable, aún bajo condiciones altamente caóticas, como es el caso de 7000 rpm.

3.7 DENSIDAD DE CORRIENTE CATÓDICA EXPERIMENTAL CON RESPECTO A LA DENSIDAD DE CORRIENTE TEÓRICA.

Para determinar si el proceso catódico, del acero súper dúplex en agua de mar sintética, estaba controlado por transferencia del oxígeno del seno de la solución a la superficie metálica, se utilizó la expresión de Eisenberg (Ec. 53) utilizando el oxígeno como principal agente a reducir. La reacción de reducción del oxígeno propuesta es (Eisenberg, Tobias &Wilke, 1954; Galván, Mendoza, Duran & Genescá, 2007):

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4\,OH^- \qquad (54)$$

En la figura 26 se pueden observar las i_c medidas experimentalmente en las curvas de polarización (figura 22), a un potencial de -0.450 V con respecto al E_{corr} y la densidad de corriente límite teórica de la reducción del oxígeno obtenida mediante la ecuación de Eisenberg.

Es importante recordar que la ecuación de Eisenberg es una ecuación empírica que proporciona información relacionada con la especie electroactiva que se va a reducir.

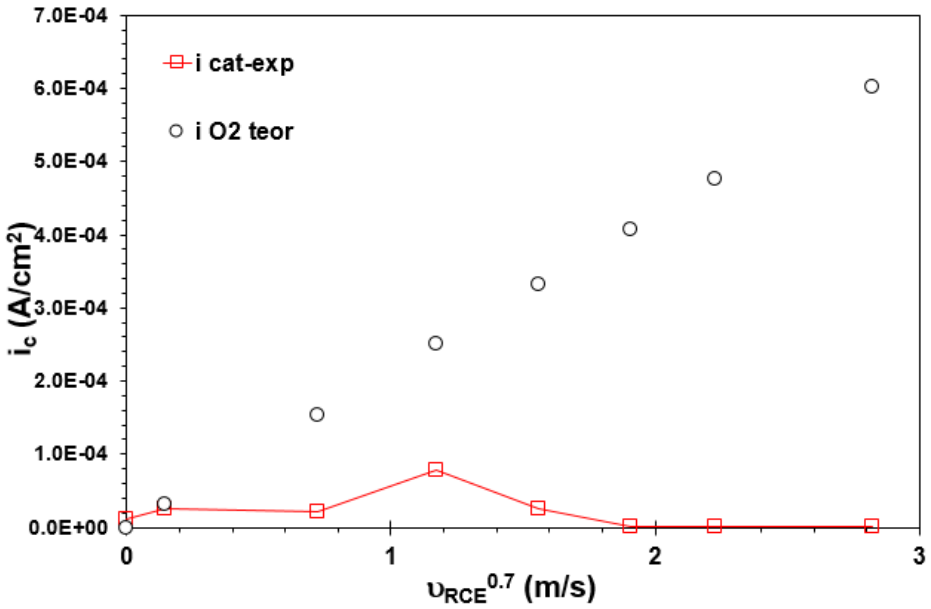


Figura 26. Densidad de corriente catódica experimental ($i_{cat-exp}$) y densidad de corriente teórica obtenida por Eisenberg ($i_{o_2\ -teor}$) en función de la velocidad rotacional periférica del ECR.

3.7.1 ANÁLISIS

De acuerdo al análisis de los resultados presentados es posible decir que la $i_{cat-exp}$ obtenida a 100 rpm presenta excelente correlación con la i_{teor} atribuida principalmente al proceso de reducción del oxígeno. A medida que aumentó la velocidad de flujo, los valores de $i_{cat-exp}$ correspondientes a las demás velocidades de flujo no presentaron buena correlación. Es importante mencionar que a partir de la velocidad de flujo de 3000 rpm los valores de $i_{cat-exp}$ prácticamente tendieron a disminuir, principalmente en los valores de 4000, 5000 y 7000 rpm. Este hecho es atribuido principalmente al movimiento caótico del sistema, el cual limitó la difusión del oxígeno del seno de la difusión a la superficie metálica. Por otra parte, es posible decir que el flujo turbulento en estas tres últimas velocidades, no tuvo influencia en el proceso de corrosión, ya que los valores obtenidos son más pequeños que a condiciones estáticas, con lo cual se concluye que la película de productos de corrosión fue muy estable y que impidió que aumentaran los valores de $i_{cat-exp}$. Finalmente, las $i_{cat-exp}$ no presentan el comportamiento típico esperado de aumentar con respecto al aumento de

velocidad de flujo. Aunque es importante decir, que en las primeras velocidades de flujo si se observa este aumento, el cual es atribuido a el esfuerzo de corte ejercido sobre la superficie de la película de productos de corrosión, provocando la ruptura de dicha película y aumentando la V_{corr} con el proceso de corrosión por picadura y hendidura (celda de aireación diferencial) y el desgaste metálico producido por el flujo.

3.8 ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN POR NÚMEROS ADIMENSIONALES

Se realizaron los cálculos de números adimensionales con los datos obtenidos para identificar el comportamiento del trasporte de masa en el proceso general de la corrosión del SSD inmerso en agua de mar sintética bajo las diferentes velocidades de flujo turbulento.

3.8.1 NÚMERO DE REYNOLDS

La figura 27, muestra el comportamiento de la densidad de corriente catódica con respecto al número de Reynolds correspondiente a cada velocidad de flujo.

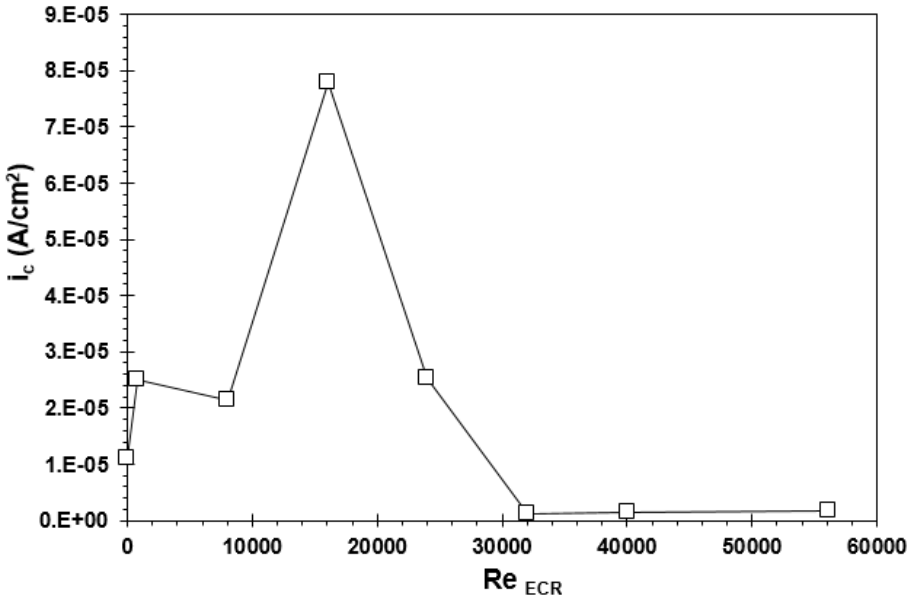


Figura 27. Comportamiento de la corriente catódica con respecto al número de Reynolds.

3.8.1.1 ANÁLISIS

En la figura 27 se puede observar un comportamiento similar al presentado en la $i_{cat-exp}$ con respecto a la velocidad lineal de ECR elevado a la 0.7, el cual muestra que en las primeras velocidades de flujo turbulento (100 a 3000 rpm), la corriente catódica incrementa y disminuye a medida que el número de Reynolds va en aumento. Como ya se mencionó anteriormente este aumento y disminución se atribuye principalmente a la ruptura (aumento de la $i_{cat-exp}$) y regeneración de la película (disminución de $i_{cat-exp}$) (Çengel, 2006; Bird, 2006).

3.8.2 COEFICIENTE DE TRASFERENCIA DE MASA Y NÚMERO DE SHERWOOD

Se realizó el cálculo del coeficiente de trasferencia de masa (K_i) el cual se puede observar en la figura 28(a) con respecto al número de Reynolds.

La figura 28(b) muestra el número de Sherwood (Sh) con respecto al número de Reynolds. Es importante mencionar que el Sh es la relación que existe entre el trasporte de masa con el régimen de flujo en el proceso hidrodinámico.

El análisis se realizó para ambas figuras ya que el número de Sh está asociado a K_i.

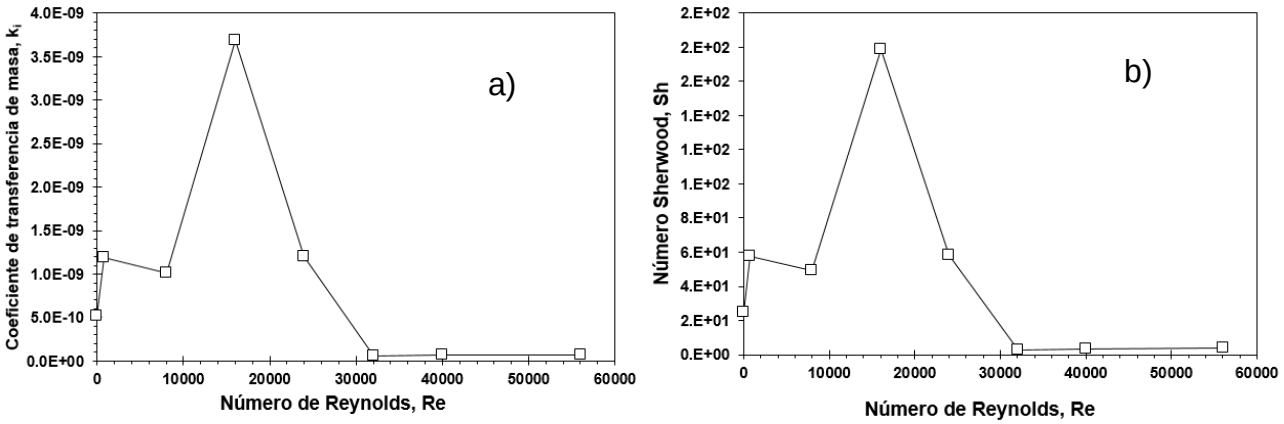


Figura 28. Comportamiento del coeficiente de trasferencia de masa con respecto al número de Reynolds (a) y Comportamiento del número de Sherwood con respeto al número de Reynolds (b).

3.8.2.1 ANÁLISIS

En las figuras 28(a) y 28(b) correspondientes al coeficiente de transferencia de masa (k_i) y número de Sherwood (Sh) respectivamente, se puede observar que ambos parámetros, a pesar de que sus valores diferentes, presentan comportamientos similares; este comportamiento es comprensible, ya que el k_i y Sh están relacionados con los procesos de transferencia de masa, cuando se estudian condiciones de flujo turbulento. Además, es importante decir que la $i_{cat-exp}$ presentó también un comportamiento igual al k_i y al Sh. A partir de un valor de Re de 32000 aproximadamente, el proceso de trasferencia de masa se ve limitado, esto debido al movimiento caótico del sistema, provocado por el flujo turbulento, el cual dificultan el trasporte de masa. Cabe mencionar que los valores de estas correlaciones son mucho menores a partir de un Re de 32000 que a un Re 0.

3.9 ESFUERZO DE CORTE

La figura 29 muestra el esfuerzo de corte con respecto al número de Reynolds. Esto con el fin de observar el comportamiento a medida que aumenta la velocidad rotacional.

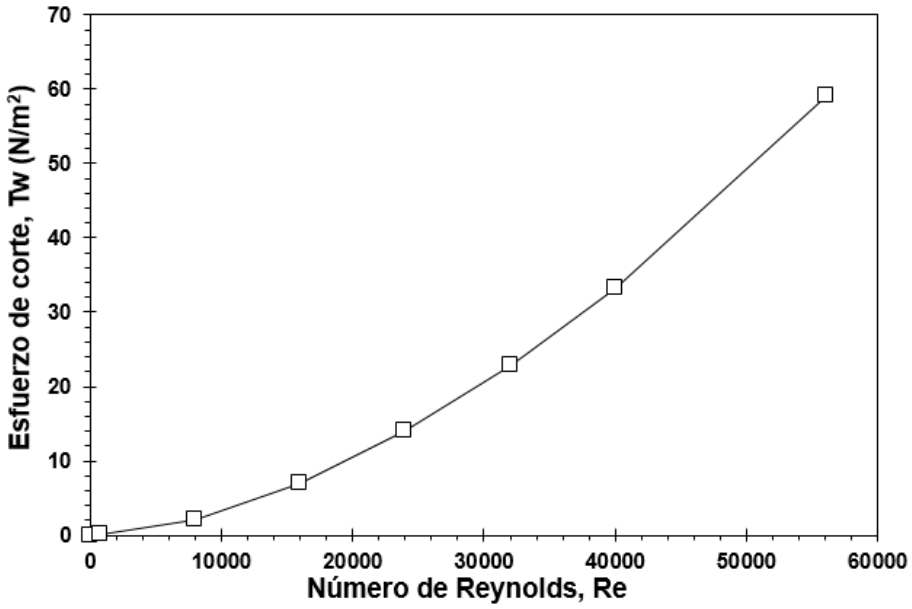


Figura 29. Esfuerzo de corte con respecto al número de Reynolds.

3.9.1 ANÁLISIS

De acuerdo a los datos obtenidos en la figura 29 se puede determinar que a medida que incrementa el número de Reynolds (por consiguiente el flujo turbulento), incrementa el esfuerzo de corte puesto que el flujo turbulento incrementa las tensiones internas del sistema. Con los resultados de la sección 3.7.1 podemos determinar que a pesar de que la película de productos de corrosión este presentado una perturbación con el esfuerzo de corte, a medida que incrementa el Re, dicha película presenta buena estabilidad y adherencia, lo cual está comprobado que a velocidades de 4000 a 7000 rpm las velocidades de corrosión son muy pequeñas e inferiores que a condiciones estáticas.

3.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EIE.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica electroquímica que proporciona una manera rápida y conveniente para evaluar el rendimiento de los metales no interfiriendo con la doble capa en la interface metal/solución. (Joseph et al. 2010).

3.10.1 ANÁLISIS

Todos los diagramas fueron obtenidos de un acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm).

En los Diagramas de Nyquist (Z' vs Z") y gráficos de Bode ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f), se muestran los resultados experimentales de la técnica de EIE**,** correspondientes al acero súper dúplex inmerso en AM en función del tiempo (0, 6, 12, 24, 48, 72, 96 y 120 h) bajo condiciones estáticas, flujo turbulento (1000, 3000, 5000, 7000 RPM), presión atmosférica del Puerto de Veracruz y temperatura ambiente.

En la figura 30 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode (θ vs f), para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y diferentes tiempos de inmersión. Es importante mencionar que para fines de estudio y debido a la gran cantidad de información de las técnicas electroquímicas, no se incluyen los diagramas de Bode ($|Z|$ vs f); los cuales se pueden encontrar en el anexo A.

En el diagrama de Nyquist de la figura 30(a) se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex los cuales muestran que a medida que aumenta el tiempo de inmersión de la

muestra, aumenta el diámetro de los espectros de impedancia hasta las 12 h, posteriormente a las 24 h, tiende a disminuir. Este comportamiento indica que la Rtc incrementa con el tiempo de exposición hasta las 12 h y disminuye al tiempo de exposición de 24 h de la muestra en el medio corrosivo. Este comportamiento tiene buena correlación con los resultados de las técnicas R_P y CPT, donde la velocidad de corrosión aumenta y disminuye en función del tiempo de inmersión.

En la figura 30 (b) se presenta el grafico de Bode (θ vs f). En esta figura se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas a medida que transcurre el tiempo de inmersión de la muestra en el medio. Además, es posible observar dos constantes de tiempo en todos los espectros de impedancia de la figura 30(b) en el intervalo de medianas y bajas frecuencias; la primera a bajas frecuencias (0.1 Hz) se atribuye al proceso de difusión, mientras que a medianas frecuencias (10 Hz) puede atribuirse al proceso de trasferencia de carga o activacional.

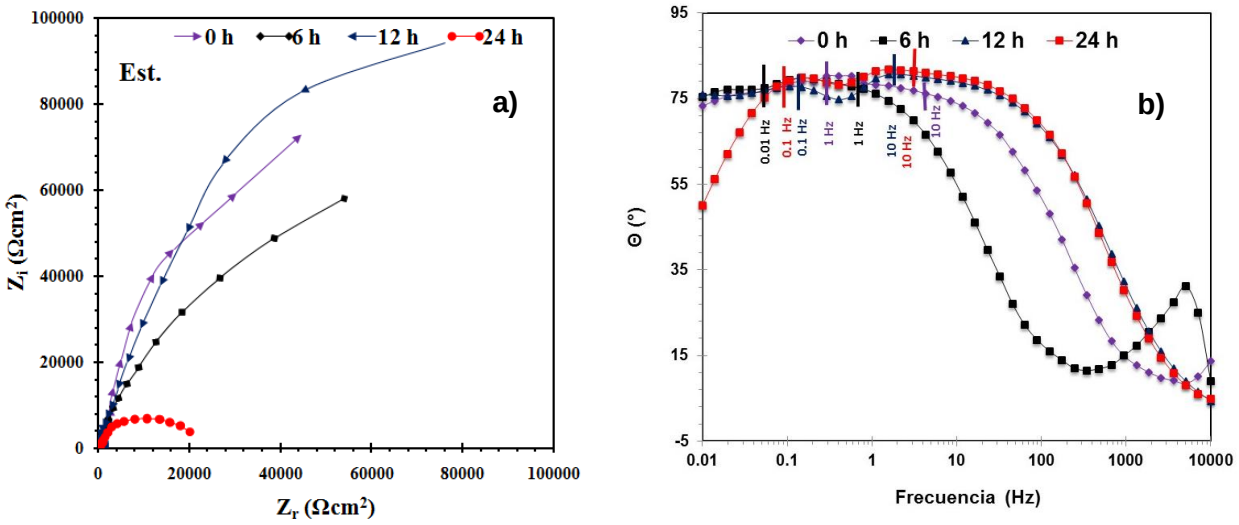


Figura 30. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

En la figura 31 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode (θ vs f), del Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y un tiempo de inmersión de 5 días. Es importante mencionar que para fines de estudio y debido a la gran cantidad de información de las técnicas electroquímicas, no se incluyen los diagramas de Bode ($|Z|$ vs f); los cuales se pueden encontrar en el anexo A.

En la figura 31(a) se presenta el diagrama de Nyquist del acero súper dúplex inmerso en AM. En esta figura se observa el aumento del diámetro de los semicírculos con el transcurso del tiempo de inmersión, desplazándose a valores mayores en el eje de Z_r, dando como resultado el aumento de las resistencias a medida que aumento el tiempo de inmersión de la muestra, por lo cual es posible decir que la V_{corr} disminuyó cuando el tiempo de inmersión aumento y que las menores V_{corr} se encuentran en los días 4 y 5. Se observan dos constantes de tiempo en los espectros de impedancia, menos en el de 5 días, de acuerdo con el diagrama de Nyquist, estas constantes representan dos mecanismos, el proceso activacional a medianas frecuencias y un proceso generado por la película de productos de corrosión a altas frecuencias. Sin embargo, en el diagrama de Nyquist del tiempo 2, 3 y 4 días no deja al descubierto la presencia de la segunda constante de tiempo, este proceso puede ser observado en el diagrama de Bode (θ vs f).

En la figura 31 (b) se presenta el diagrama de Bode (θ vs f). En esta figura se puede observar el desplazamiento a valores mayores del ángulo de fase a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero súper dúplex en el medio. En este diagrama se observa la presencia de dos constantes de tiempo bien definidas; que no se pueden ver con claridad en el diagrama de Nyquist de la figura 31(a), debido a que no hay una separación clara entre los semicírculos, la primera constante de tiempo a bajas frecuencias (0.1 Hz) se atribuye al proceso de corrosión, mientras que la que se encuentra a altas frecuencias (100 Hz) se atribuye a la película de productos de corrosión, en el 5 días se presenta solo una constante de tiempo, lo cual puede ser atribuido a un proceso de transferencia de carga.

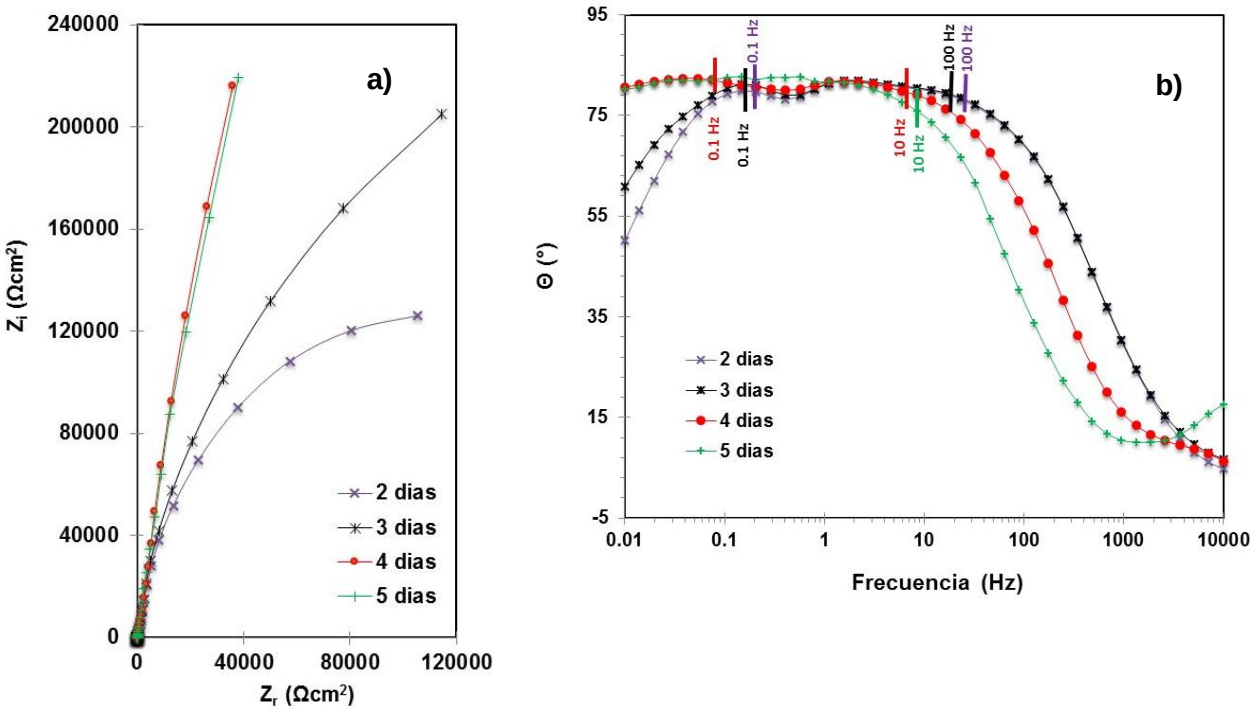


Figura 31 Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

En la figura 32 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) y a diferentes tiempos de exposición (0, 6,12 y 24 h).

En el diagrama de Nyquist de la figura 32 (a) los espectros de impedancia muestran que a medida que aumenta el tiempo de exposición del acero súper dúplex en AM, el diámetro de los espectros se desplaza a valores menores de impedancia real. Esto es, la R_{tc} disminuye con el incremento del tiempo de exposición de la muestra, lo cual es atribuida principalmente al adelgazamiento y ruptura de la película de productos de corrosión, provocado por el esfuerzo de corte generado por la velocidad de flujo turbulento (1000 RPM). Se observan dos constantes de tiempo, en los tiempos T (6h) y T (12h), y de acuerdo en el diagrama de Nyquist, estas constantes de tiempo representan dos mecanismos, el proceso activacional a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, el diagrama de Nyquist del tiempo T (0h) y T (24h) no deja muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo, este proceso puede ser observado en el diagrama de Bode (θ vs f).

En los espectros de impedancia del diagrama de Bode (θ vs f) de la figura 32 (b), se presenta un comportamiento similar que a condiciones estáticas donde se observan dos constantes de tiempo en todos los espectros, atribuidas a la Rtc, y a la película de productos de corrosión. El proceso de transferencia de carga se presenta en la frecuencia de 10 Hz, mientras que el proceso de la película adsorbida de productos de corrosión se observa a altas frecuencias (100 Hz), aproximadamente.

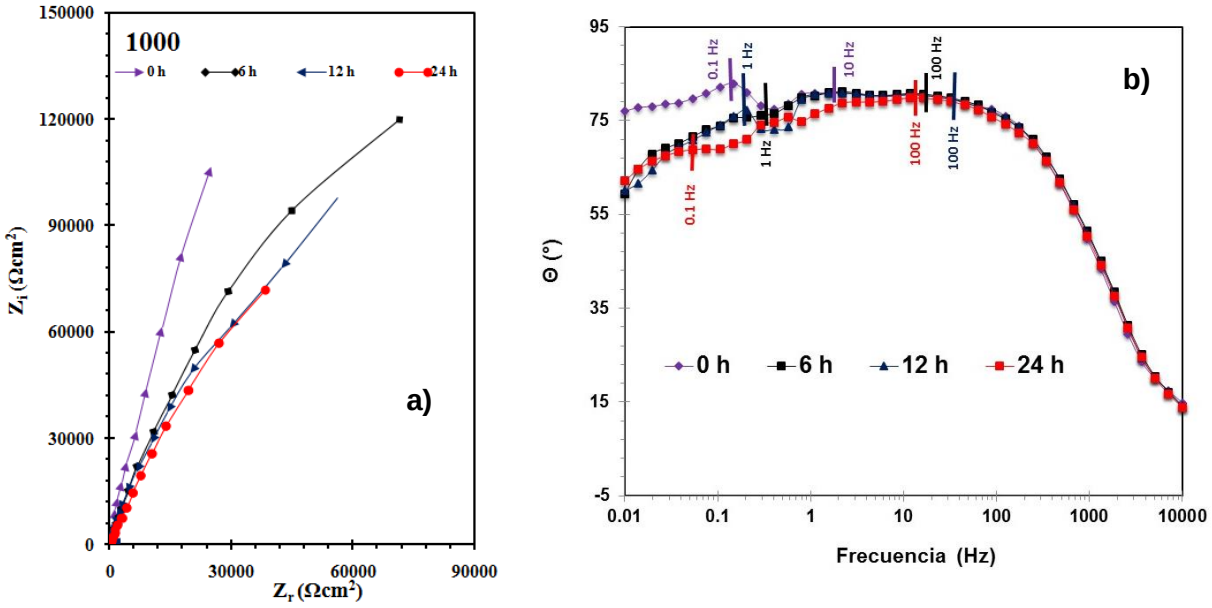


Figura 32. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

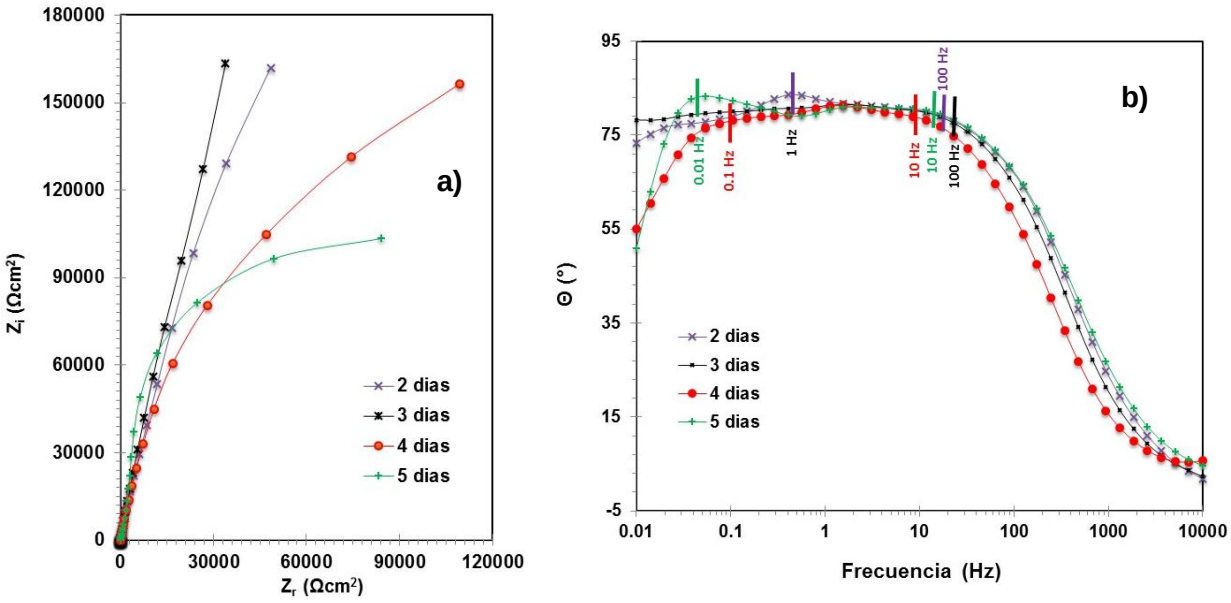


Figura 33. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

En la figura 33 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM, a condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) durante 5 días de exposición.

En el diagrama de Nyquist de la figura 33(a), se observa la presencia de un solo semicírculo, que aumenta y disminuye con el transcurso del tiempo de inmersión del acero en el medio. En general, se puede observar que la R_{tc} aumenta para el acero súper dúplex de los 2 a los 3 días, pero después (4-5 días) el proceso de corrosión se favorece y disminuye esta resistencia. Las resistencias aumentan y disminuyen a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este comportamiento puede ser atribuido a que la película de productos de corrosión se rompe (disminuye la resistencia o diámetro del semicírculo) por efecto del esfuerzo de corte que se genera entre el fluido en movimiento y la película de productos de corrosión. Cuando aumenta la resistencia se atribuye a la regeneración de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie del electrodo.

En el caso del diagrama de Bode figura 33(b), se observa la disminución del ángulo de fase con el transcurso del tiempo de inmersión. Así como también se observan dos constantes de

tiempo presentes en el proceso; la constante de tiempo a altas frecuencias (100 Hz) atribuido, a la película de productos de corrosión adsorbida, y a bajas frecuencias (1 Hz) a la R_{tc} o proceso activacional.

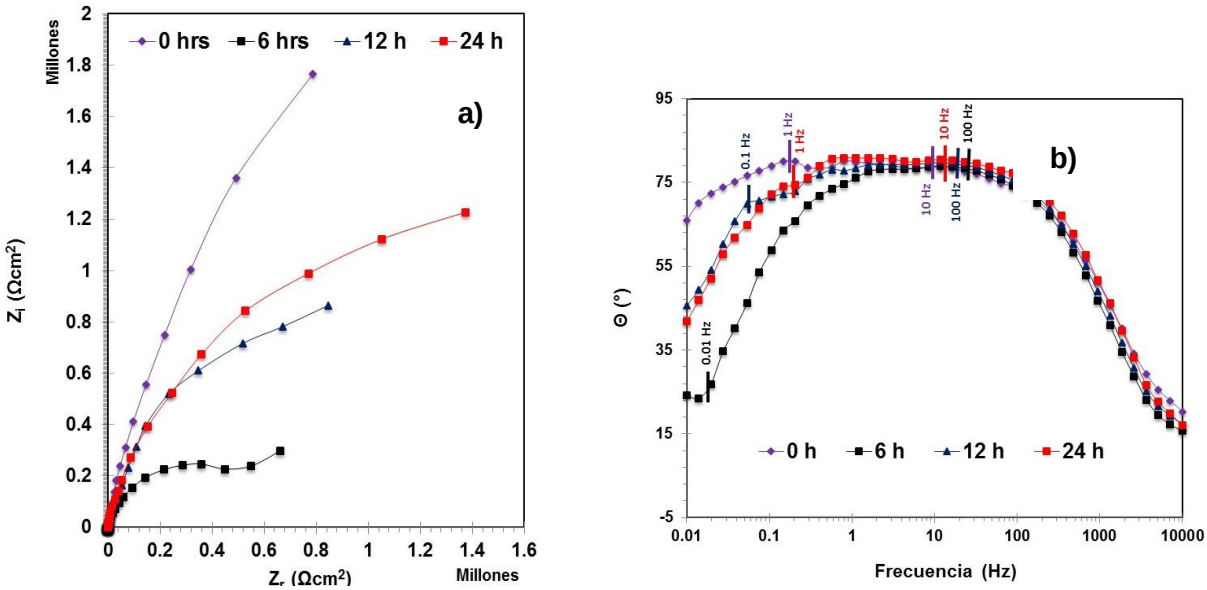


Figura 34. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

En la figura 34 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso AM a condiciones de flujo turbulento (3000 rpm) y diferentes tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24 h).

En la figura 34(a) los espectros de impedancia muestran que a medida que el tiempo de exposición del acero súper dúplex en AM aumenta, el diámetro de los espectros de impedancia tiende a disminuir, en el tiempo de exposición de 6h para posteriormente aumentar en los tiempos 12 y 24 h. El comportamiento indica que la R_{tc} disminuye con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo, para después con el transcurso del tiempo de inmersión vuelva aumentar. Este comportamiento puede ser atribuido a que la película de productos de corrosión se rompe (disminuye la resistencia o diámetro del semicírculo) por efecto del esfuerzo de corte que se genera entre el fluido en movimiento y la película de productos de corrosión y la acción de los iones cloruros sobre dicha película. Cuando aumenta la resistencia, se atribuye a la regeneración de la película formada sobre la superficie del electrodo. En el espectro de impedancia a las 6 h de

exposición se observan dos constantes de tiempo mientras que en los tiempos 0, 12 y 24 h solo se presenta una constante de tiempo.

Es importante mencionar que el espectro de impedancia correspondiente al tiempo 6 h presenta un segundo semicírculo incompleto a bajas frecuencias, el cual es atribuido a las reacciones de transferencia de carga (R_{tc} y C_{dc}) del proceso corrosivo. Mientras que el semicírculo a altas frecuencias es atribuido a las reacciones que se llevan a acabo debido a la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo.

En el diagrama de Bode de la figura 34(b) se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas con el transcurso del tiempo de inmersión de la muestra en el medio. En los espectros de impedancia obtenidos en este diagrama, se observa la presencia de dos constantes de tiempo, y al igual que en el diagrama de Nyquist es posible decir que la primera localizada a altas frecuencias (100 Hz), es atribuida a la película de productos de corrosión, mientras que la segunda constante de tiempo localizada a medianas frecuencias, es atribuida a las reacciones de transferencia de carga del proceso corrosivo (1 Hz).

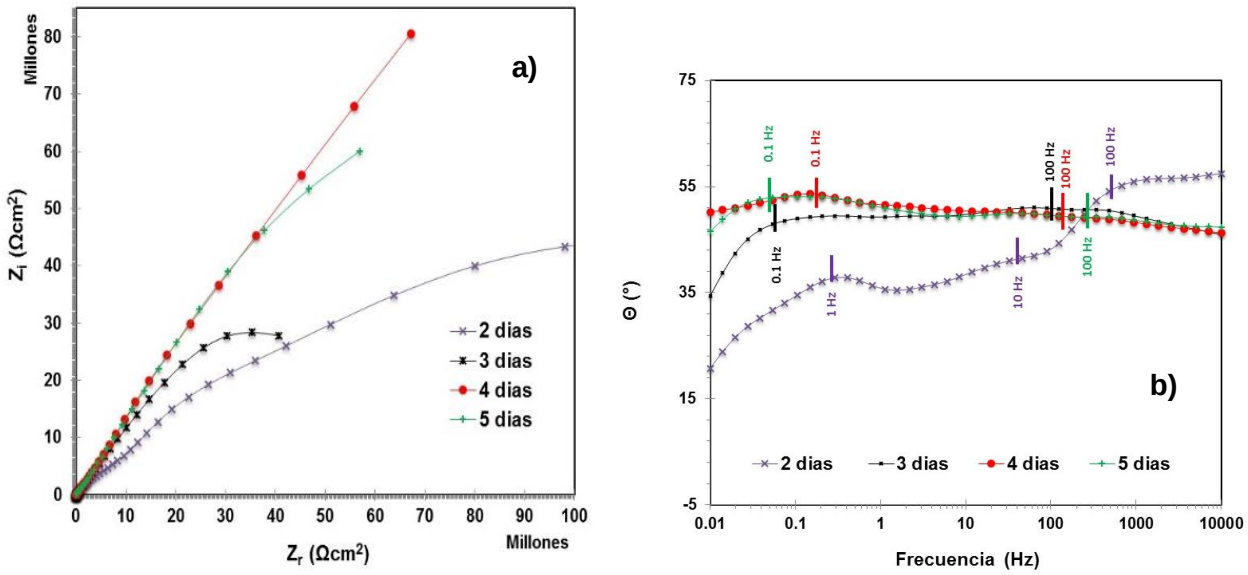


Figura 35. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

En la figura 35 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM, a condiciones de flujo turbulento (3000 rpm) durante 5 días de exposición.

En el diagrama de Nyquist de la figura 35(a) se puede observar como aumenta el diámetro de los espectros de impedancia con el transcurso del tiempo de inmersión de la muestra en el medio, es conveniente decir que las resistencias aumentan a medida que aumento el tiempo de inmersión de la muestra por lo cual es posible decir que la V_{corr} disminuyo cuando el tiempo de inmersión aumento y que el menor valor de V_{corr} se obtuvo al tiempo 4 y 5 días de inmersión en el medio corrosivo. Es importante mencionar que los valores mayores de R_{tc} se obtuvieron en esta velocidad de flujo (3000 RPM), dando como resultado los menores valores de V_{corr} bajo estas condiciones hidrodinámicas. El comportamiento observado a 3000 RPM tiene buena correlación con los resultados obtenidos de las técnicas R_p, y EIE donde se obtiene la menor velocidad de corrosión a esta velocidad de rotación.

En el diagrama de Bode (θ vs f) de la figura 35(b) se puede observar en los espectros como se desplazan hacia valores mayores en el eje del ángulo de fase con el transcurso del tiempo de inmersión de la muestra en el medio. Se puede observar dos constantes de tiempo; la primera a altas frecuencias (100 Hz) atribuida a la película de productos de corrosión, y la constante de tiempo a bajas frecuencias (1 Hz) atribuida al proceso activacional. Es importante mencionar que en el espectro de impedancia del día 2 se presenta una tercera constante de tiempo, la cual es atribuida a la difusión del oxígeno a través de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica.

En la figura 36 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM condiciones de flujo turbulento (5000 rpm) y a diferentes tiempos de exposición (0, 6,12 y 24 h).

En el diagrama de Nyquist de la figura 36(a), los espectros de impedancia muestran que a medida que el tiempo de exposición del acero súper dúplex en AM aumenta en un tiempo de exposición de 0h a 6h, el diámetro de los espectros de impedancia tiende a aumentar, posteriormente a las 12h tiende a disminuir para las 24h volver aumentar. Este comportamiento, al igual que en los espectros de impedancia de 1000 y 3000 RPM, es atribuido a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica.

En el diagrama de Nyquist de la figura 36(a), todos los espectros de impedancia presentan solo una constante de tiempo, pero en el diagrama de Bode (θ vs f), de la figura 36(b), los espectros obtenidos presentan dos constantes de tiempo; la primera localizada a altas frecuencias (100 Hz), es atribuida a la película de productos de corrosión, mientras que la segunda constante de tiempo localizada a medianas frecuencias (1 Hz), es atribuida a las reacciones de transferencia de carga del proceso corrosivo.

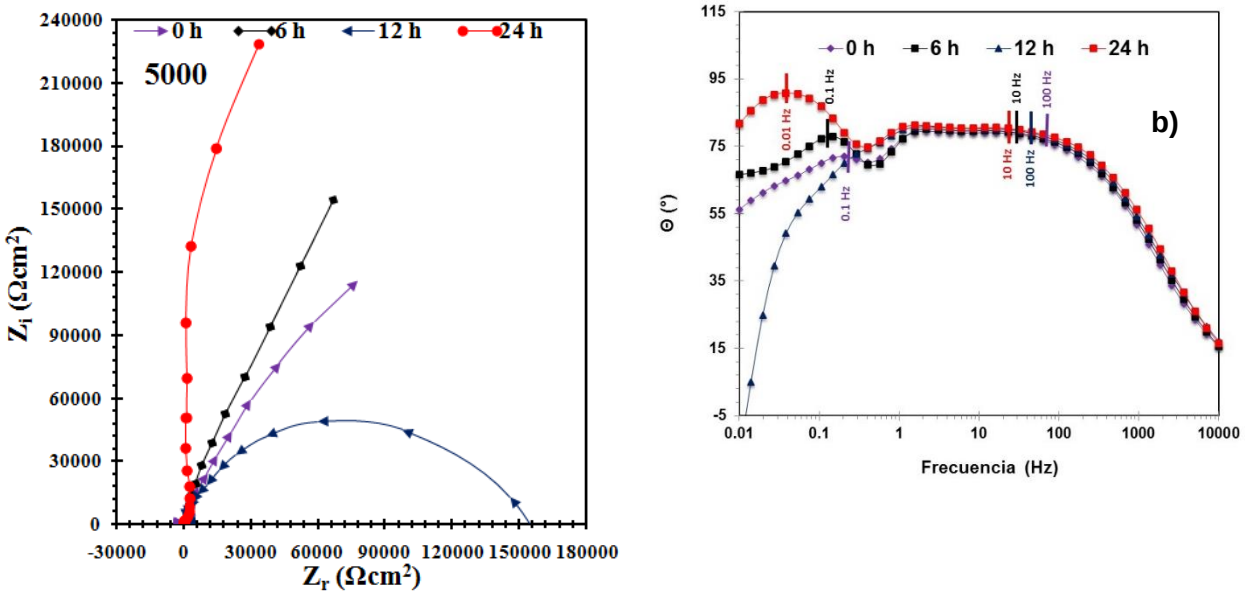


Figura 36. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

También se puede observar que el ángulo de fase se desplaza a frecuencias más bajas en un tiempo de inmersión de 12h, indicando con esto la probable formación de una película de productos de corrosión afectando así el proceso de corrosión. Además, se puede observar que el mayor ángulo de fase se presenta en el espectro de impedancia de 24h de inmersión de la muestra.

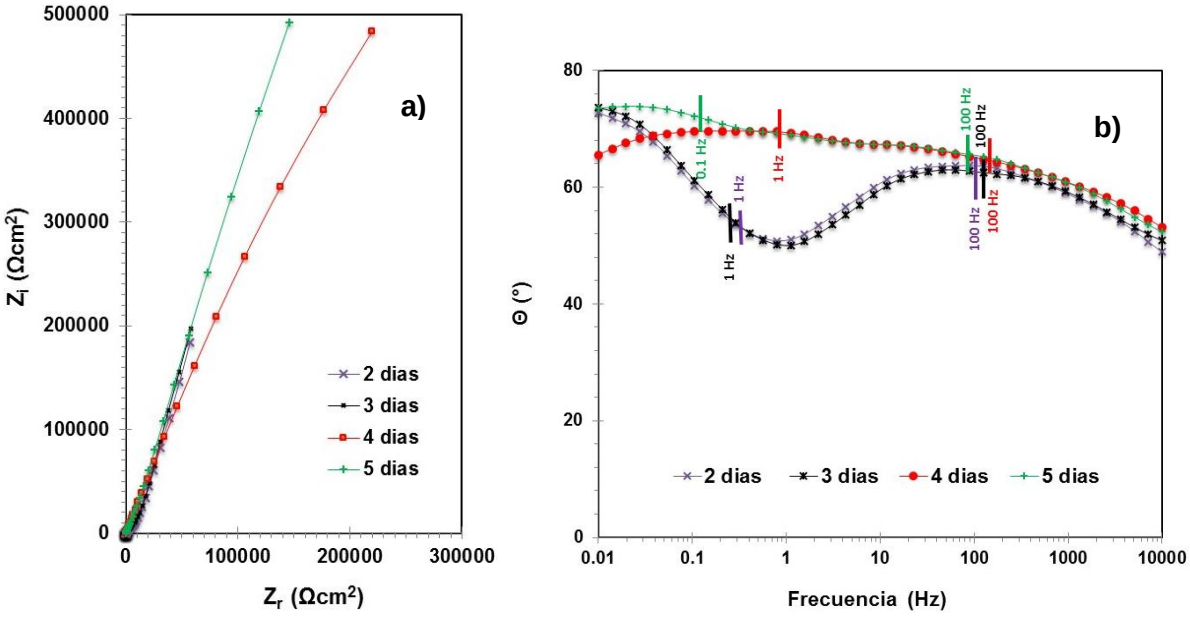


Figura 37. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

En el diagrama de Nyquist de la Figura 37(a) los valores de las resistencias alcanzan un máximo a los 5 días de exposición del acero súper dúplex en el medio, con un valor de 5 $M\Omega cm^2$, y al compararlo con las resistencias presentadas en el diagrama de Nyquist de 24h, se observa que este valor aumenta a más del doble de la resistencia, dando como resultado que el valor de la R_{tc} aumenta con el paso del tiempo.

Las investigaciones de Wikjord (1980) indican que las V_{corr} obtenidas bajo condiciones hidrodinámicas de flujo turbulento son mayores que los valores de V_{corr} obtenidos bajo condiciones estáticas, ya que las condiciones hidrodinámicas afectan el espesor de la película de productos de corrosión, por los cual las V_{corr} aumentan. En el del acero inoxidable súper dúplex se puede observar que no se cumple este comportamiento, ya que el flujo turbulento no tuvo influencia en el proceso corrosivo de este metal. Los resultados obtenidos mediante la técnica de Impedancia se corroboran con las técnicas de Rp, CPT y RE.

En el diagrama Bode (θ vs f), de la figura 37(b) se observa claramente dos constantes de tiempo, presentes en el proceso. La primera localizada a altas frecuencias (100 Hz), es atribuida a la película de productos de corrosión, mientras que la segunda constante de tiempo localizada a

medianas frecuencias (1 Hz), es atribuida a las reacciones de transferencia de carga del proceso corrosivo.

En la figura 38 se presentan los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (7000 rpm) y diferentes tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24 h).

En el diagrama de Nyquist de la figura 38(a), los espectros de impedancia muestran que a medida que el tiempo de exposición del acero súper dúplex en AM sintética aumenta, el diámetro de los espectros de impedancia tiende a disminuir. Este comportamiento indica que la Rtc disminuye con el tiempo de exposición de la muestra en el medio corrosivo, lo cual es atribuido principalmente al adelgazamiento y ruptura de la película de productos de corrosión, provocado por el esfuerzo de corte generado por la velocidad de flujo elevada (7000 RPM).

En el diagrama de Bode de la figura 38(b), se puede observar el desplazamiento del ángulo de fase a frecuencias más bajas a medida que aumenta el tiempo de inmersión de la muestra en el medio. En los espectros de impedancia obtenidos en la experimentación, se puede observar la presencia de dos constantes de tiempo. La primera localizada a altas frecuencias (100 Hz), es atribuida a la película de productos de corrosión, mientras que la segunda constante de tiempo localizada a medianas frecuencias (1 Hz), es atribuida a las reacciones de transferencia de carga del proceso corrosivo.

Es importante mencionar que debido a condiciones de operación del ECR no se realizó la evaluación electroquímica con tiempo de inmersión de 5 días.

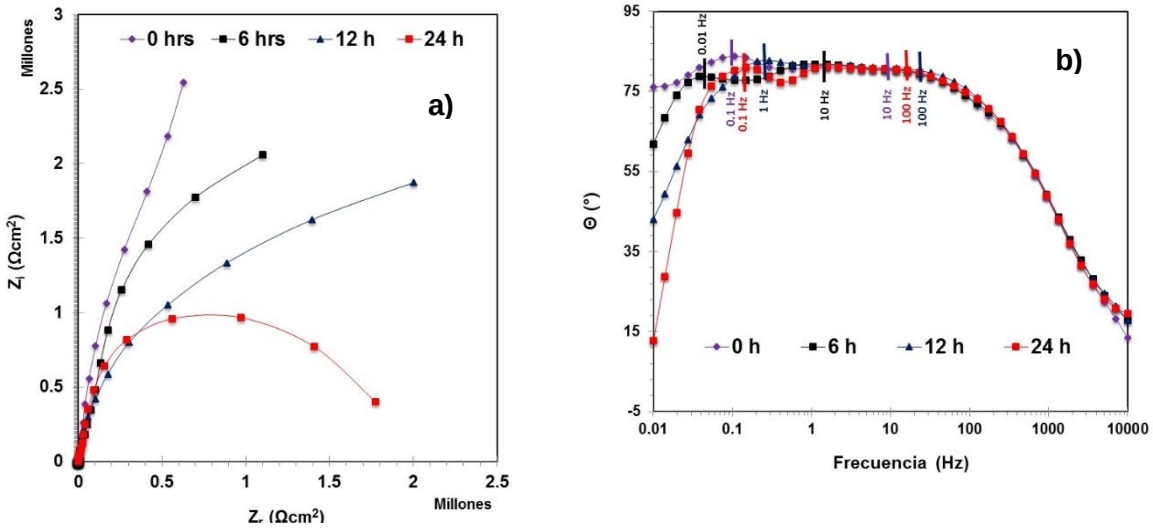


Figura 38. Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b), para del acero súper dúplex inmerso en AM en condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24 h).

Con la finalidad de observar el comportamiento de la resistencia a la corrosión con base al tiempo, del acero súper dúplex inmerso en AM bajos condiciones estáticas y de flujo turbulento, se realizaron tiempos de exposición de 0 a 5 días. Las figuras 39 a la 44 presentan los espectros de impedancia de los 5 días de exposición del acero en AM. En la figura 39 se puede observar los espectros de impedancia al inicio de la experimentación (T0). Es importante mencionar que solo se presentan los espectros de Nyquist y que los diagramas de Bode se pueden observar en el anexo A.

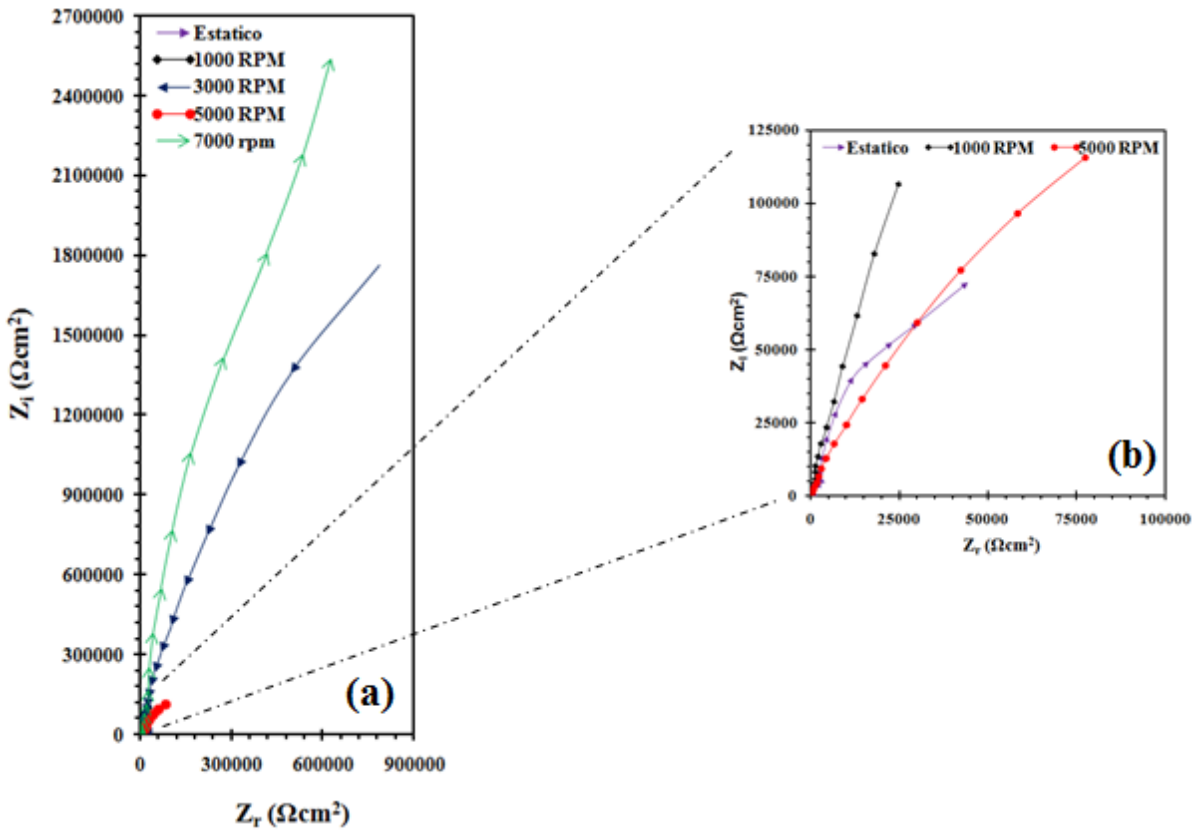


Figura 39. Diagrama de Nyquist del acero súper dúplex inmerso en AM a tiempo 0h de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 RPM (a) y ampliación a bajas frecuencias (b).

En el diagrama de Nyquist de la figura 39 del acero súper dúplex inmerso en AM con un tiempo T0 de inmersión, se pudo observar que los diámetros de los espectros de impedancia aumentaron y disminuyeron con respecto a la velocidad de flujo. Este comportamiento puede ser atribuido a la ruptura de la película de productos de corrosión (disminución del diámetro o R_{tc}) producida por el esfuerzo de corte producido por el fluido en movimiento y la película; así como también por la acción de los iones cloruros sobre dicha película. El aumento del diámetro o R_{tc} es atribuido principalmente a la regeneración de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica.

En la figura 40 se observan los espectros de impedancia del acero súper dúplex en las primeras 24 h de inmersión.

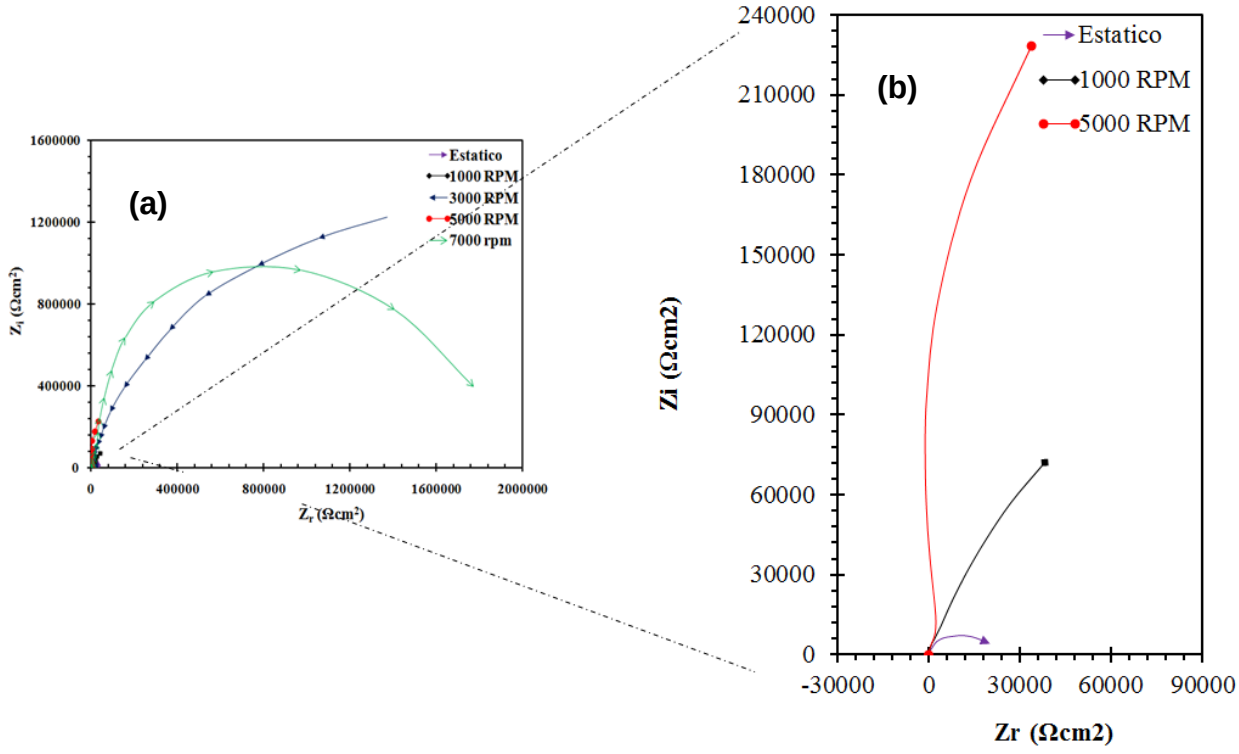


Figura 40. Diagrama de Nyquist del acero súper duplex inmerso en AM a 24h de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y ampliación a bajas frecuencias (b).

En este diagrama de Nyquist, se puede observar que a medida que aumenta la velocidad del flujo aumenta el diámetro de los espectros de impedancia, es decir, aumenta la R_{tc}, con excepción del espectro de impedancia a 3000 RPM el cual presenta el mayor valor de R_{tc}.

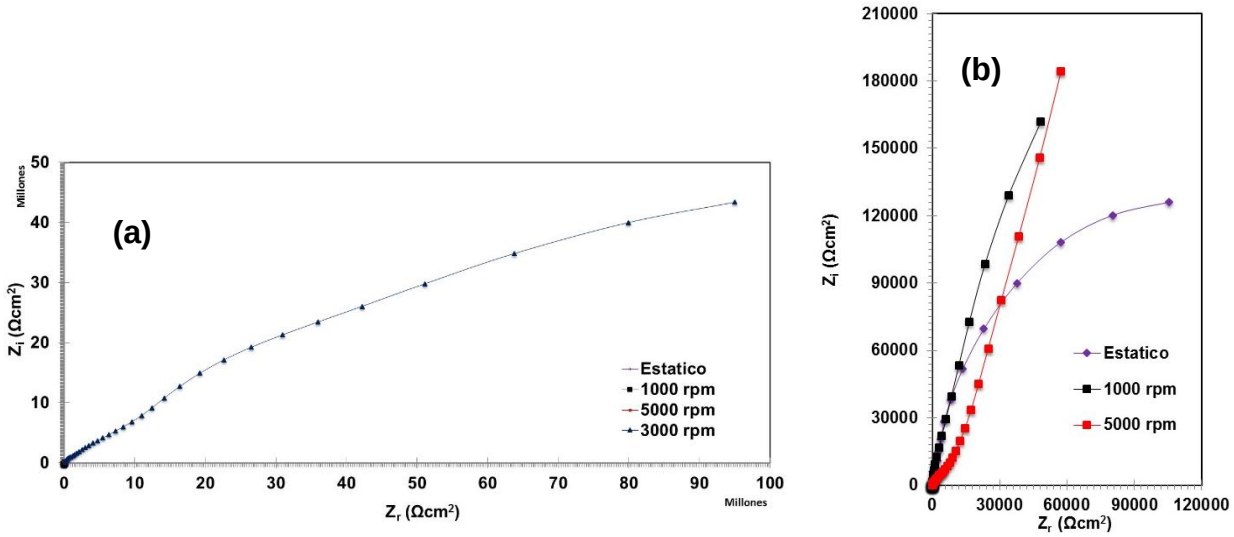


Figura 41. Diagrama de Nyquist del acero súper duplex inmerso en AM a 2 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y ampliación a bajas frecuencias (b).

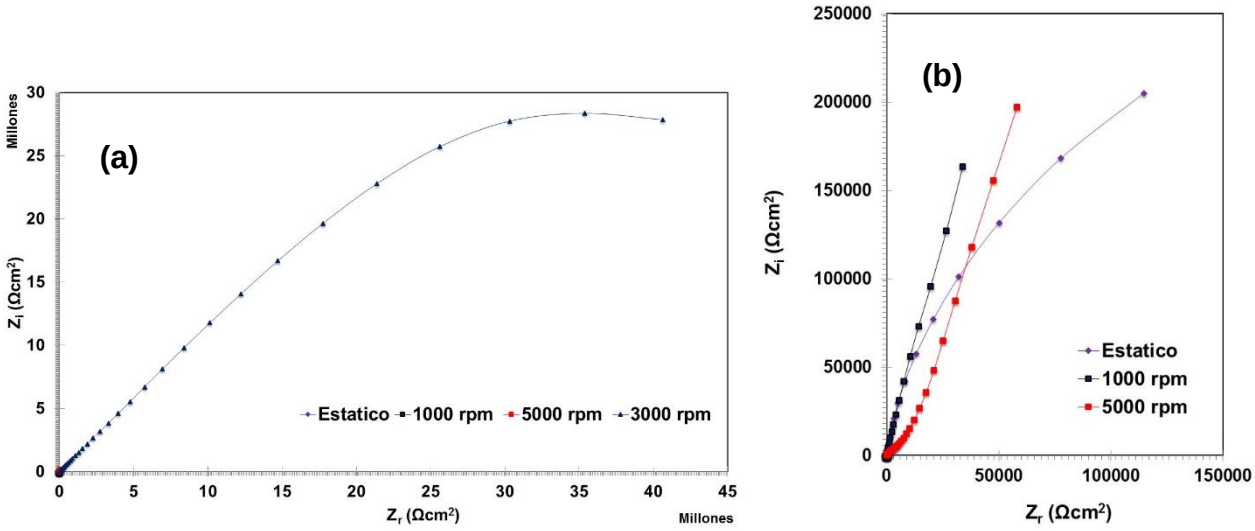


Figura 42. Diagrama de Nyquist para el acero súper duplex inmerso en AM a 3 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000, 5000 y 7000 RPM (a) y ampliación a bajas frecuencias (b).

En el diagrama de Nyquist de la figura 41 y 42 del acero súper dúplex inmerso en AM con un tiempo de inmersión de 2 y 3 días respectivamente, se presenta un comportamiento similar, esto es, a medida que aumenta la velocidad del flujo aumenta el diámetro de los espectros de impedancia, hasta 3000 RPM, para posteriormente disminuir a 5000 RPM. Este comportamiento se atribuye principalmente a que en las primeras velocidades de flujo la película de productos de corrosión permaneció estable y sin ruptura, pero finalmente a 5000 RPM sufrió una ruptura disminuyendo así la Rtc. Al igual que en la figura 39, la ruptura de la película se atribuye al esfuerzo de corte y a la acción de los iones cloruros.

En las figuras 43 y 44 se pueden observar los espectros de impedancia del acero súper dúplex inmerso en AM con un tiempo de exposición de 4 y 5 días.

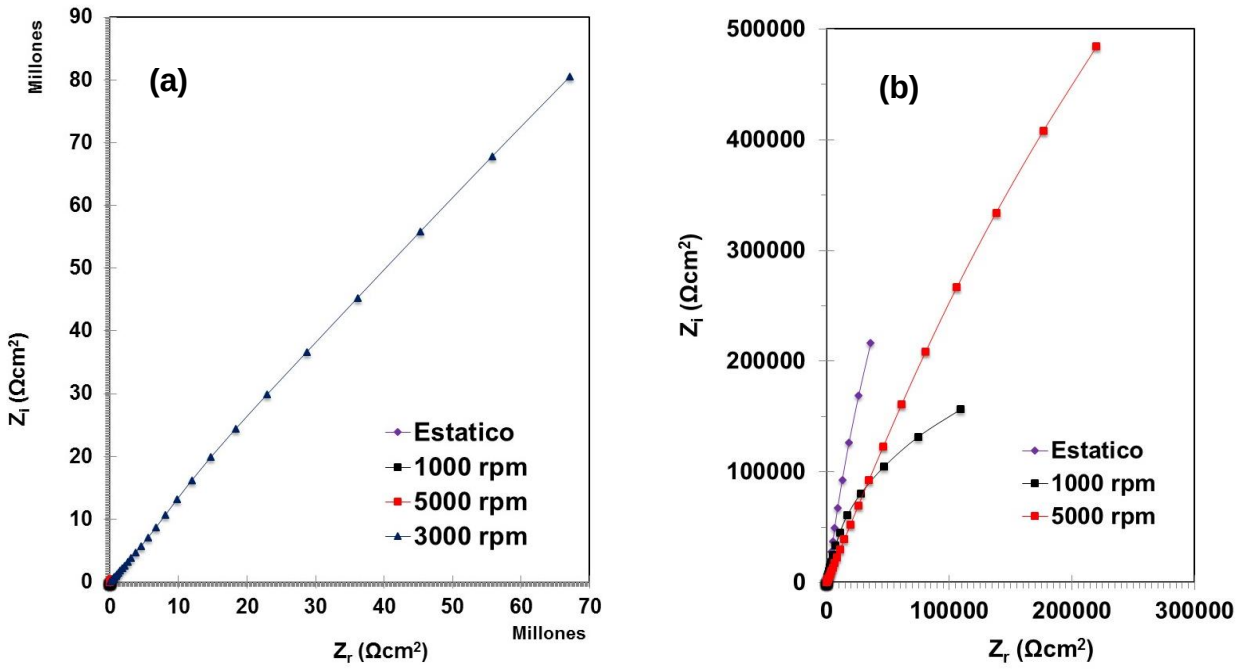


Figura 43. Diagrama de Nyquist del acero súper duplex inmerso en AM a 4 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 y ampliación a bajas frecuencias (b).

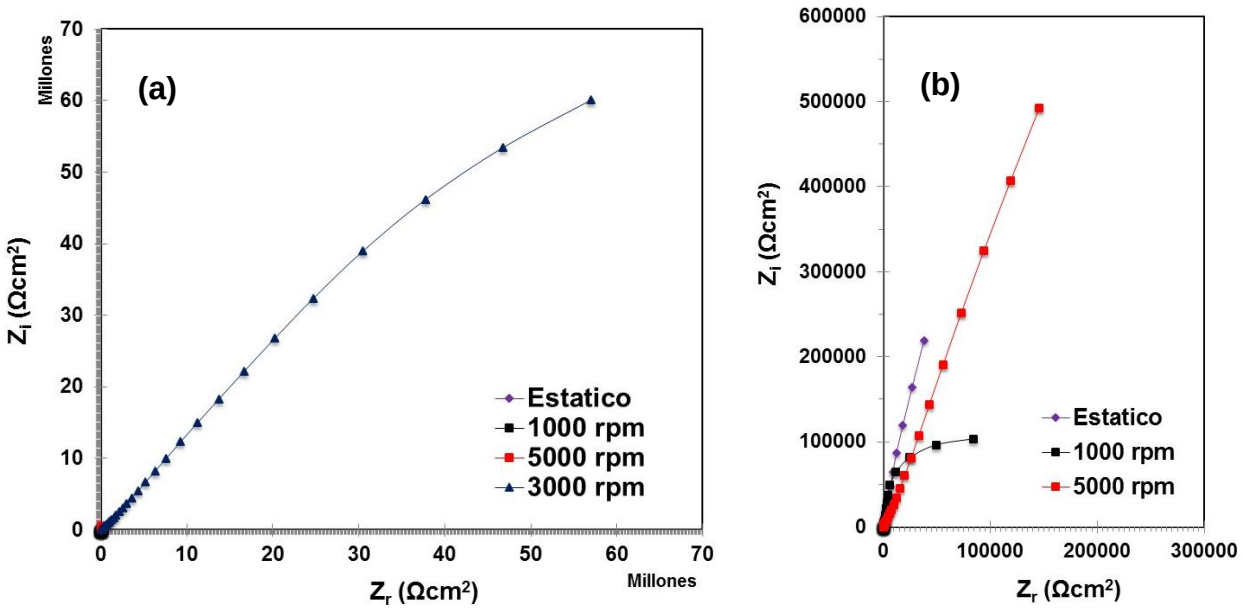


Figura 44. Diagrama de Nyquist para el acero súper dúplex inmerso en AM a 5 días de inmersión, en condiciones estáticas y de flujo turbulento 1000, 3000 y 5000 (a) y ampliación a bajas frecuencias (b).

En el diagrama de Nyquist de la figura 43 y 44 del acero súper dúplex inmerso en AM con un tiempo de inmersión de 4 y 5 días respectivamente, se presentan comportamientos similares, esto es, los diámetros de los espectros de impedancia aumentaron y disminuyeron con respecto a la velocidad de flujo. Este comportamiento, al igual que en la figura 39, es atribuido a la ruptura de la película de productos de corrosión (disminución del diámetro o Rtc) producida por el esfuerzo de corte, así como también por la acción de los iones cloruros. El aumento del diámetro o Rtc es atribuido principalmente a la regeneración de la película de productos de corrosión adsorbida sobre la superficie metálica.

En los diagramas de Nyquist de los 5 días de inmersión del acero súper dúplex inmerso en AM bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, se observó el mayor valor de R_{tc} bajo las condiciones de flujo turbulento de 3000 RPM y el menor valor de R_{tc} se obtuvo bajo condiciones estáticas, en los primeros 3 días de experimentación.

Es importante mencionar que debido a condiciones de operación del ECR no se realizó la evaluación electroquímica con tiempo de inmersión de 5 días bajo la velocidad de flujo de 7000 RPM.

3.10.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE EIE USANDO CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES.

Las características importantes que contribuyen a la respuesta de la impedancia en una interfase metal/electrolito pueden ser modeladas usando un circuito equivalente. La técnica de extrapolación geométrica está basada en la suposición de que el circuito más simple predomina, los circuitos se presentan en la tabla 5. En ocasiones es difícil explicar un sistema físicamente complejo con una simplificación ordinaria; modelos más reales han sido desarrollarse para ajustarse mejor a la naturaleza física de una interfase y a los resultados obtenidos con EIE. (Roberge, 1993).

El circuito eléctrico equivalente (CEE) utilizado en el ajuste de los resultados de ElE del acero súper duplex inmerso en AM y a presión atmosférica del Puerto de Veracruz y temperatura ambiente. Se utilizó para las 120 h de inmersión a condiciones estáticas, 72 h de inmersión en flujo (1000 rpm) y 12 hrs. de inmersión en flujo (5000rpm), el CEE de Randles de la tabla 5 (figura b) el cual corresponde a un proceso de corrosión libre controlada por la transferencia de carga.

Es importante mencionar que debido a que se observa físicamente la formación de una película de productos de corrosión, en un tiempo de inmersión de 0, 6, 12, 24, 48, 72 y 96 h a condiciones estáticas; 0, 6, 12, 24, 48, 96 y 120 h a condiciones de flujo (1000 rpm), durante las 120 h de inmersión bajo condiciones de flujo (3000 rpm) asi como; en el tiempo 0, 6, 24, 48, 72, 96 y 120 h a condiciones de flujo (5000 rpm), ya que se considera que la R_{tc} está constituida por dos procesos diferentes, uno debido al proceso corrosivo y otro ocasionado por la presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo, para este caso se usó el circuito de la tabla 5 (figura e).

Las tablas 8 a 11 presentan, los resultados cuantitativos de EIE utilizando circuitos eléctricos, donde R_{sol} corresponde a la resistencia del electrolito; R_{pel} corresponde a la resistencia de la película y R_{tc} es la transferencia de carga.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas, mediante los CEE de la tabla 5.

Condición	Tiempo (hrs)	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	R_{pel} ($\Omega.cm^2$)	C_{pel}	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc}
Estático	0	10	58000	8.80E-05	1.72E+05	1.23E-04
	6	9.9934	35000	8.98E-05	86411	1.21E-04
	12	10	51000	8.00E-05	1.51E+05	4.47E-05
	24	10	8716.6	0.000121	10244	2.69E-04
	48	9	95000	4.74E-05	1.85E+05	4.14E-05
	72	9	2.99E+05	5.94E-05	3.00E+05	4.74E-05
	96	9	1.88E+06	4.83E-05	1.88E+06	2.34E-05
	120	9	-	-	1.00E+06	6.81E-05

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (1000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5.

Condición	Tiempo (hrs)	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	R_{pel} ($\Omega.cm^2$)	C_{pel}	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc}
1000 RPM	0	10	9.50E+04	1.02E-04	6.07E+05	5.18E-05
	6	9	8.00E+04	7.10E-05	216630	5.51E-05
	12	8	9.50E+04	8.29E-05	3.84E+05	1.01E-04
	24	9	4.61E+04	1.04E-04	607210	1.15E-04
	48	8	2.00E+05	6.49E-05	5.93E+05	4.22E-05
	72	9	-	-	3.11E+05	8.64E-05
	96	8	1.35E+05	5.37E-05	2.12E+05	3.75E-05
	120	10	1.10E+05	8.54E-05	2.98E+05	1.80E-05

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (3000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5.

Condición	Tiempo (hrs)	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	R_{pel} ($\Omega.cm^2$)	C_{pel}	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc}
3000 RPM	0	8	1.20E+06	5.55E-06	4.12E+06	3.41E-06
	6	7.9982	2.89E+05	2.53E-05	4.34E+05	5.54E-06
	12	10	1.31E+06	6.26E-06	1.38E+06	2.42E-05
	24	10	1.14E+06	8.88E-06	1.48E+06	4.20E-06
	48	7.5	4.28E+06	3.71-06	1.57E+06	3.76E-06
	72	8	2.34E+07	4.45E-08	4.86E+07	2.44E-07
	96	8	4.33E+07	3.56E-08	1.60E+08	1.25E-07
	120	8	3.62E+07	4.06E-08	1.17E+08	1.57E-07

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de simular los datos de EIE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo (5000 RPM), mediante los CEE de la tabla 5.

Condición	Tiempo (hrs)	R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	R_{pel} ($\Omega.cm^2$)	C_{pel}	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc}
5000 RPM	0	10	9.71E+04	6.11E-05	3.13E+06	7.81E-05
	6	9	1.20E+05	5.62E-05	3.35E+05	5.17E-05
	12	9	-	-	1.36E+07	4.32E-05
	24	8	3.56E+04	4.81E-05	1.98E+06	3.12E-05
	48	9	4.70E+04	2.61E-05	8.62E+05	5.46E-05
	72	8	5.53E+04	2.76E-05	9.94E+05	4.86E-05
	96	9	5.49E+05	1.71E-05	1.00E+06	2.15E-05
	120	8	2.00E+05	1.33E-05	2.63E+06	1.66E-05

La figura 45. Presenta los resultados obtenidos del cálculo de la velocidad de corrosión a partir de los datos de R_{tc} para las muestras de acero súper dúplex, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM), inmersas en agua de mar sintética, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

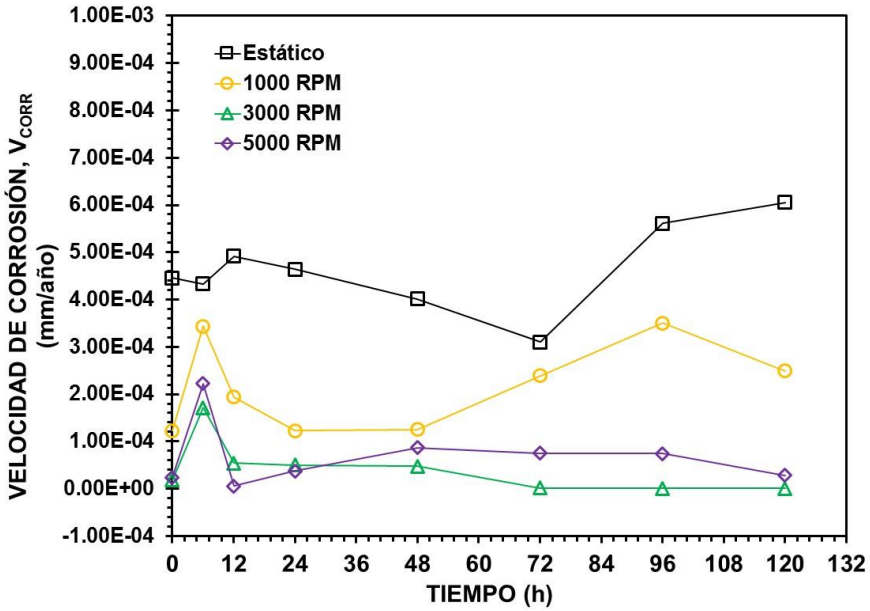


Figura 45. Velocidad de corrosión obtenida por EIE (R_{tc}) a condiciones estáticas y de flujo (1000, 3000 y 5000 rpm).

3.10.2.1 Análisis

En la figura 45 se puede observar que los valores de V_{corr} obtenidos del acero súper dúplex inmerso en AM en función del tiempo, son mayores en condiciones estáticas que de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM).

Es posible decir, que a condiciones estáticas el valor de V_{corr} presenta altibajos, con tendencia aumentar a medida que el tiempo de exposición también aumenta, este comportamiento se atribuye a que se forma una capa de óxido sobre la superficie protegiéndola del ambiente agresivo, pero la velocidad de corrosión aumenta cuando la película de productos de corrosión se rompe debido a la acción de los iones cloruros. Por otra parte, a condiciones de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 RPM), se presentan altibajos, pero en este caso con tendencia a disminuir el

valor de V_{corr}, a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este comportamiento se atribuye como ya lo mencionamos anteriormente, a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión, que es atribuida principalmente a dos procesos, el efecto mecánico del fluido sobre la película (esfuerzo de corte) y al efecto químico de los iones cloruros.

La disminución de la Vcorr al final del tiempo de experimentación se atribuye principalmente al flujo turbulento el cual provoca una limitación en la superficie del metal del reactivo catódico (Galván et. al 2007). Los valores exactos de resultados de Vcorr se observan en la tabla 16 del anexo A.

3.11 RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE)

3.11.1 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE TRANSIENTES DE RE EN CONDICIONES ESTÁTICAS Y DE FLUJO (1000, 3000 Y 5000 RPM).

El monitoreo del Ruido electroquímico de potencial y corriente en la serie del tiempo se realizó para evaluar el acero súper dúplex en agua de mar sintética a diferentes velocidades de flujo. En el caso del acero en solución salina no hay una estructura obvia del ruido, y no es inmediatamente evidente que proceso físico lo produce (Cottis, 1999).

El análisis de los datos obtenidos de Ruido electroquímico (RE), se realizó por 3 diferentes métodos: Análisis de transientes, índice de Localización (IL) y resistencia del (R_n). Estos datos se obtuvieron del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM), presión atmosférica y temperatura ambiente, a diferentes tiempos de exposición 0, 6, 12, 24, 48, 72, 96 y 120 h.

Para fines de estudio se presentan y analizan sólo las transientes de la corriente en la serie del tiempo, debido a que la corriente está directamente relacionada a las tasas de corrosión. Las transientes de potencial en la serie del tiempo se pueden observar en el anexo A.

La figura 46 se presenta las transientes en la serie el tiempo de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM bajo condiciones estáticas.

En la figura 46 se observa que al inicio de la experimentación se presentan variaciones de corriente sin transientes que son atribuidos principalmente a un proceso de corrosión general o bien a un metal con una película de corrosión que lo protege. Después de las 6 h de exposición y hasta las 24 h se puede observar la presencia de transientes de tamaño pequeño, pero con mucha frecuencia. Este comportamiento se atribuye a un proceso de corrosión localizada severa.

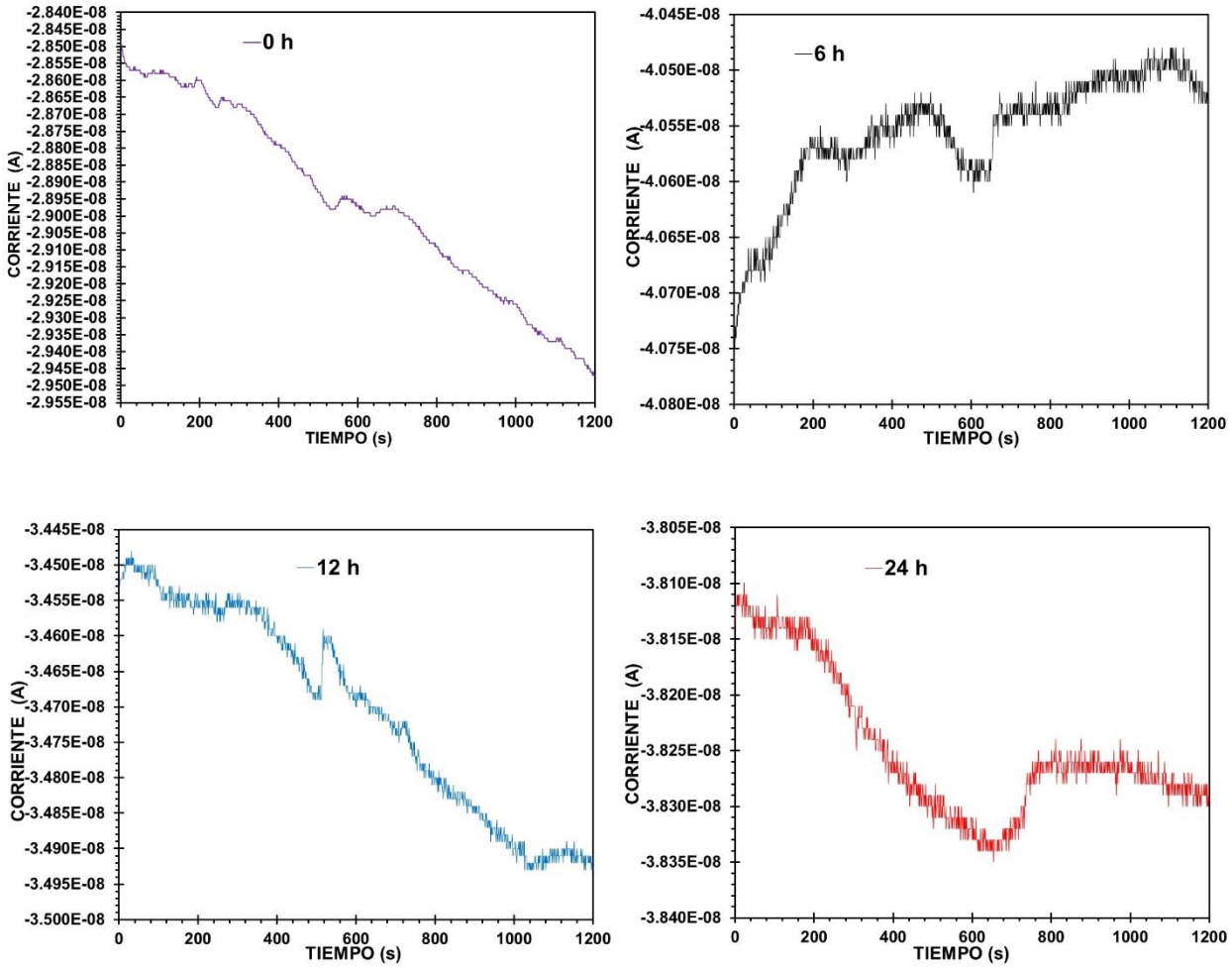


Figura 46. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM con 0, 6 ,12 y 24 h de tiempo de inmersión a condiciones estáticas.

En la figura 47 se presentan las transientes de corriente con un tiempo de inmersión de 2 a 5 días.

Los transientes correspondientes al día 2 y 3 de exposición presentan un comportamiento similar al de la figura 46 esto es, la variación de la corriente con el tiempo, presenta un incremento de corto plazo debido a que la película de óxido se va desarrollando y proporciona una barrera al oxígeno y a las fluctuaciones. (Cottis, 1999). Estas transientes son características de un proceso de corrosión localizado.

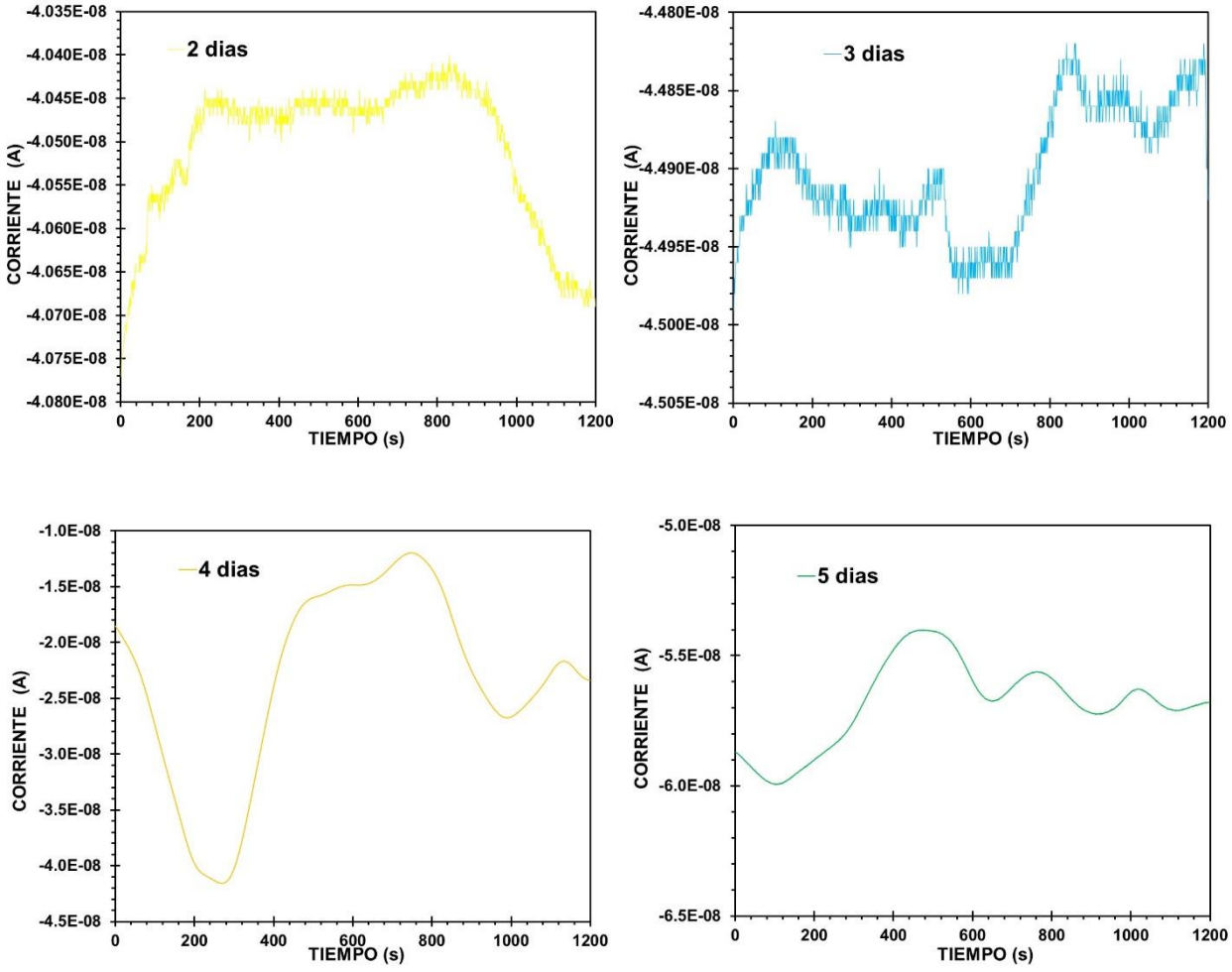


Figura 47. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones estáticas.

Las series de corriente correspondientes a los días 4 y 5 no presentan transientes de corriente, solo variaciones de la misma, esto es atribuido a la película de productos de corrosión anteriormente mencionada la cual limita la reacción de reducción del oxígeno.

La figura 48 se presentan las transientes en la serie el tiempo de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM bajo condiciones de flujo turbulento (1000 RPM).

En las transientes de corriente de la figura 48 a 1000 RPM, se observa en T0 transientes frecuentes y grandes con respecto al tiempo, lo cual puede se puede atribuir al proceso de corrosión del tipo localizada de una forma acelerada, provocado por el proceso de corrosión que se lleva a cabo en el metal, esto precisamente porque el crecimiento de la película se hace de manera no uniforme dejando así sitios activos en la superficie metálica provocando una forma de corrosión de carácter localizado. Sin embargo, se puede observar en T6, 12 Y 24 h que las transientes disminuyen su amplitud, pero permanecen con la misma frecuencia, conservando así el mismo comportamiento de las transientes a T0 (inicio de la experimentación). La presencia de estas transientes indica la ruptura de la película de productos de corrosión formados en la superficie del metal, con lo cual el medio corrosivo puede estar en contacto con la superficie metálica provocando con esto un tipo de corrosión de carácter localizado, específicamente hablando del tipo picadura, aunque es importante mencionar que el tipo de corrosión hendidura también puede presentarse principalmente en las hendiduras entre la película y la superficie metálica.

En la figura 48, T2, T4 y T5 días de inmersión del acero súper dúplex en AM se observa un comportamiento similar donde las transientes se presentan con menor amplitud que en las primeras horas de experimentación (figura 48), (0, 6, 12 y 24 h), pero con el mismo comportamiento de carácter localizado. Sin embargo, se puede observar la disminución de los picos de las transientes, este comportamiento indica que el ataque es más constante en el tiempo, pero sin descartar el ataque mixto asistido también por picaduras. Es importante mencionar que en la ruptura de la película aumenta la corriente, pero de manera rápida (metaestable) se lleva a cabo la regeneración de la película de productos de corrosión que cubre la superficie de electrodo, provocando con esto la disminución de la corriente. (G.S. Frankel, 1987).

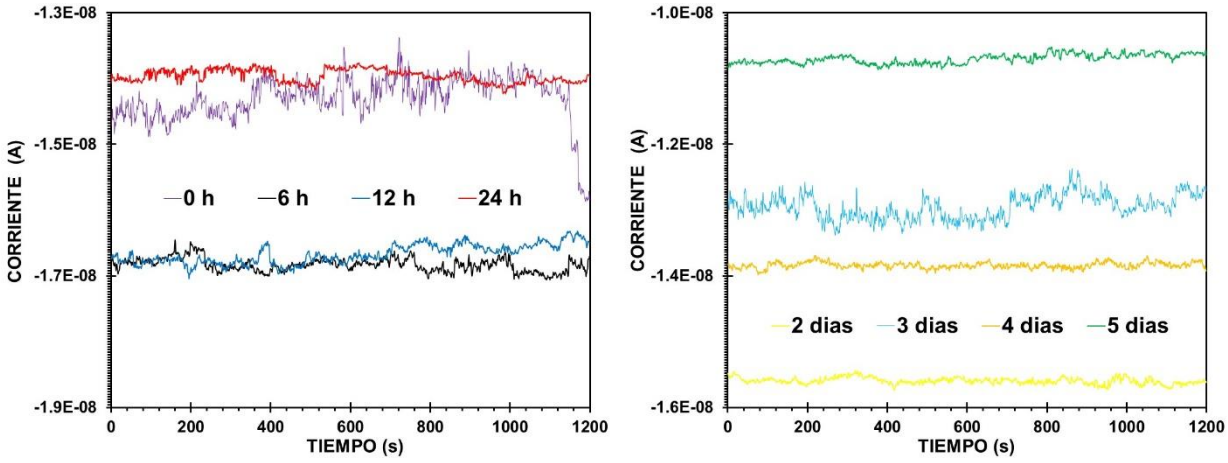


Figura 48. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM con (0, 6, 12 , 24 h) y (2, 3, 4, y 5 dias) bajo condiciones de flujo turbulento 1000 rpm

En la figura 49 se presentan las transientes en la serie de tiempo de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso a 0, 6, 12 y 24 h en AM bajo condiciones de flujo turbulento (3000 RPM).

En la Figura 49 del acero súper dúplex inmerso en AM a 3000 RPM se observó que las transientes de corriente son de mayor tamaño y más frecuentes, a medida que transcurre el tiempo de inmersión de la muestra, el ataque localizado se hace más notorio en los picos de mayor valor (T24 h).

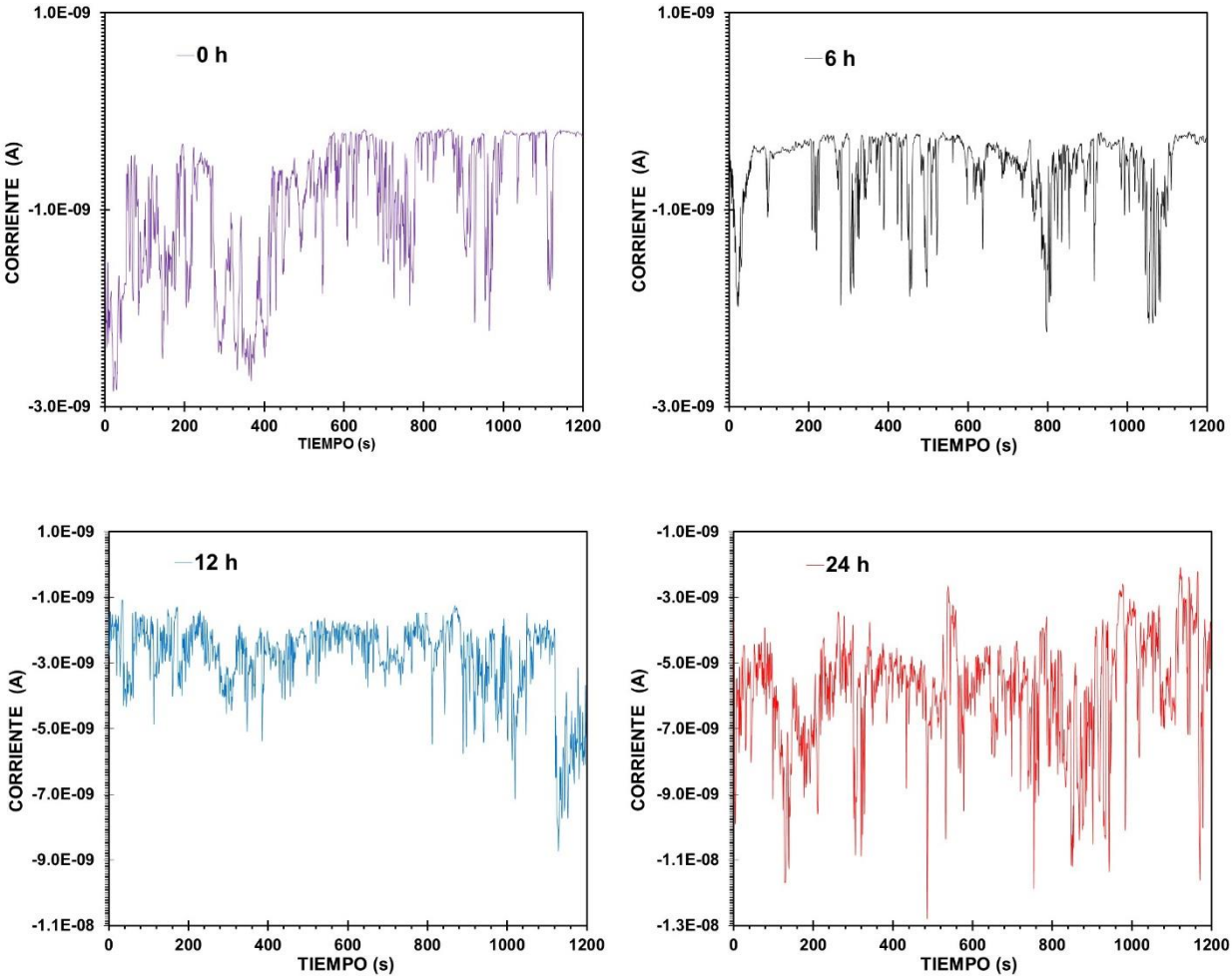


Figura 49. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM).

En la figura 50 se presentan los transientes de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso a 2, 3, 4 y 5 días en AM bajo condiciones de flujo turbulento (3000 RPM).

En la Figura 50 (T2 y 3 días) y (T4 y 5 días) se observa la disminución de las transientes a partir del T3 días, el tamaño de las transientes y la frecuencia de los mismos son menores; esto comportamiento es atribuido al proceso de corrosión acelerado; el ataque es más constante en el tiempo, pero sin descartar el ataque mixto asistido también por picaduras.

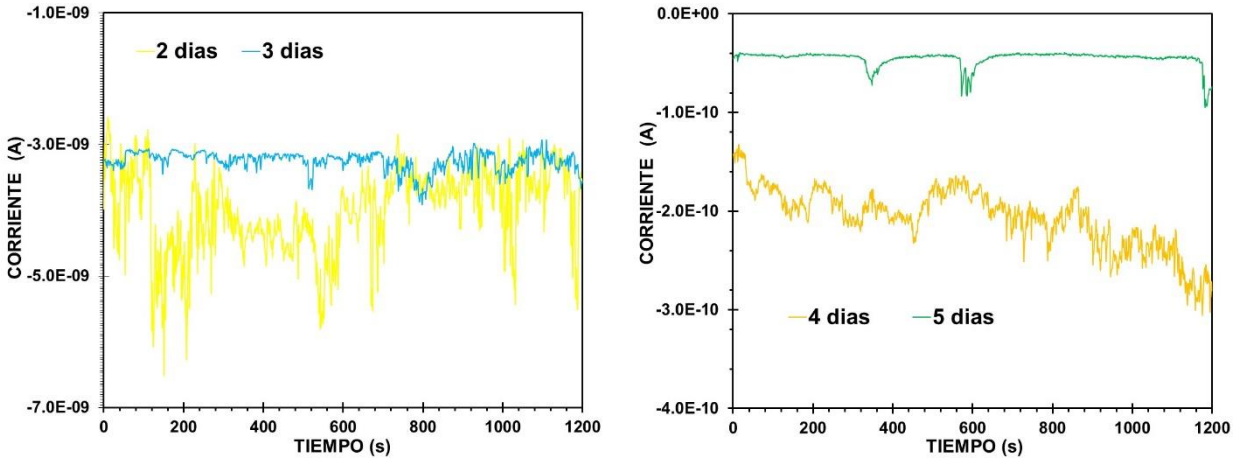


Figura 50 Transientes de corriente del RE con respecto al tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento 3000 rpm.

El ataque localizado se presenta con mayor claridad en los tiempos T2 y T4 días, mientras que también se observa periodos estables de la corriente en T3 y T5 días, ya que en estos dos últimos tiempos los transientes disminuyen su frecuencia y tamaño presentando también periodos de corriente con valores constantes, esto se atribuye, como ya se mencionó anteriormente, a que el metal se encuentra pasivado; debido a la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal.

En la figura 51 se presentan las transientes de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso a 0, 6, 12 y 24 h en AM bajo condiciones de flujo turbulento (5000 rpm).

En la figura 51 (T0 y 24 h) y (T6 y 12 h) del acero súper dúplex inmerso en AM a 5000 rpm se observó durante el principio de la experimentación T0, que las fluctuaciones son pequeñas, este comportamiento puede ser atribuido al proceso de corrosión acelerado que se lleva a cabo en el metal, esto principalmente porque el crecimiento de la película se hace de manera no uniforme dejando así sitios activos en la superficie metálica provocando una forma de corrosión de carácter localizado. Sin embargo, es posible observar que después de 12 horas de exposición, las transientes de corriente son más frecuentes y aumentan su amplitud; finalmente al T24 h se presenta un comportamiento similar en las transientes de corriente al T0 con un tipo de corrosión de carácter localizado, específicamente hablando del tipo picadura, aunque es importante mencionar que, por

el mecanismo de corrosión de aireación diferencial, es posible obtener también el tipo de corrosión de hendidura.

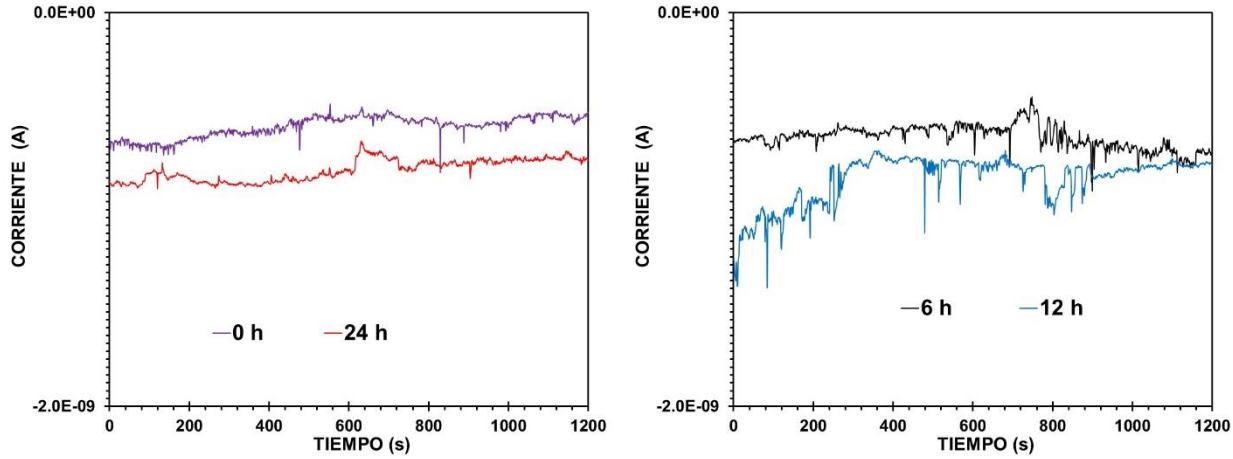


Figura 51. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento 5000 rpm.

En la figura 52 se presentan las transientes en la serie de tiempo de corriente del acero inoxidable súper dúplex inmerso a 2, 3, 4 y 5 días en AM bajo condiciones de flujo turbulento (5000 rpm).

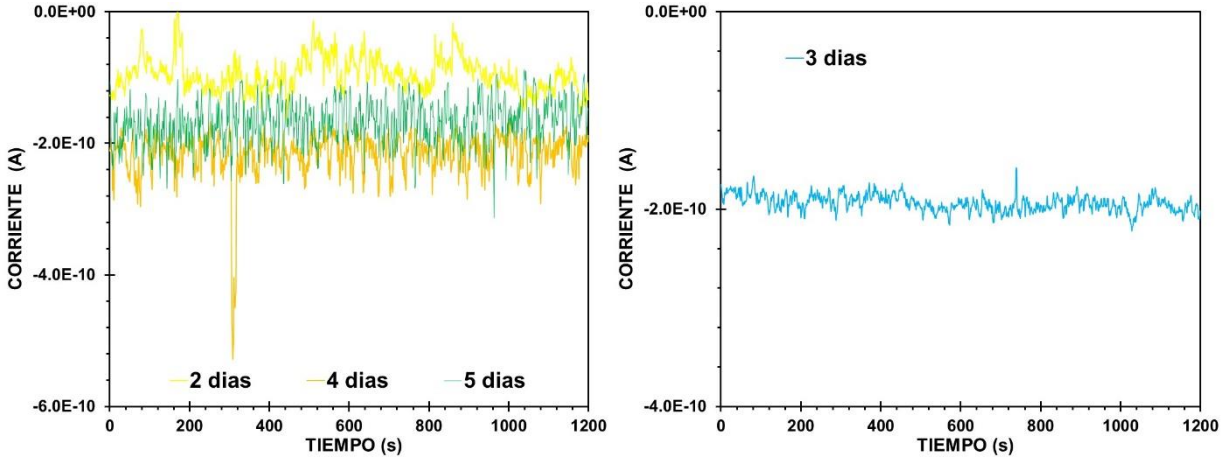


Figura 52. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento 5000 rpm.

En la figura 52 (T2 , 4 y 5 días) y (T3 días) se presentan las transientes de corriente en función del tiempo en los tiempos de exposición de T2 a T5 días, se observó que los picos son más altos y con mayores fluctuaciones para los tiempos T2, T4 y T5 días, a comparación con los picos presentados en la figura 51 al inicio de la experimentación, estos picos disminuyen su amplitud al T3 días, esto debido a la estabilidad de los productos de corrosión del metal en contacto con su ambiente, estos picos son la variación de la corriente de corrosión que se atribuye a cambios en las reacciones en la superficie metálica de tipo localizado.

3.11.2 ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN

El índice de localización se obtuvo dividiendo la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada media de la corriente medida. El índice de localización se divide en rangos de $0.001 < IL < 0.1$ la corrosión esperada es del tipo uniforme, entre $0.01 < IL < 0.1$ corrosión mixta y de $0.1 < IL < 1$ se espera corrosión localizada (Norma ASTM G199).

En la figura 53 se presenta el índice de localización obtenido de las mediciones de RE del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento en función del tiempo de exposición de 120h (a) y una ampliación a valores pequeños de índice de localización (b).

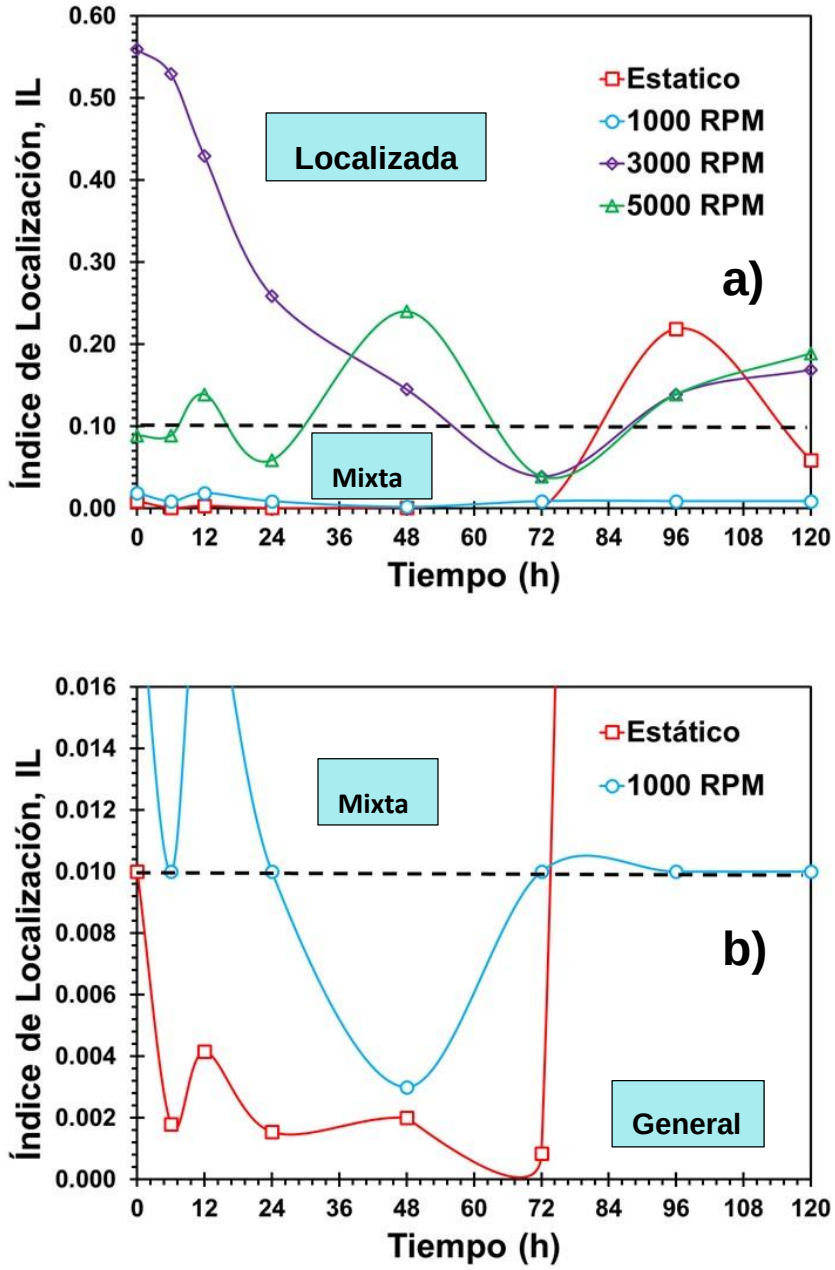


Figura 53. Índice de localización del Acero súper dúplex inmerso en AM correspondientes al seguimiento de 120 h de exposición bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM) (a) y el acercamiento de esta figura (b).

En la figura 53(a) y (b) se presentan los valores de índice de localización del acero súper dúplex con respecto al tiempo de exposición para diferentes condiciones de velocidad de rotación. Para el acero expuesto a condiciones estáticas, los valores de IL indican que en el T0h el ataque

fue mixto, para pasar a un ataque de carácter generalizado en el T6h a T72h, este comportamiento es atribuido al proceso de pasivación que tuvo el acero súper dúplex, donde la variación de corriente tiende a ser nula dando como resultado un tipo de corrosión general. Cabe mencionar que de acuerdo al análisis mencionado, no se considera que exista un tipo de corrosión general si no un proceso de pasivación que genera los valores de IL característicos del proceso de corrosión uniforme. Finalmente, en el T96h y T120h se considera un tipo de corrosión localizado atribuido principalmente a la ruptura de la película de productos de corrosión que protege parcialmente la superficie metálica generando con esto celdas de aireación diferencial. Este comportamiento es posible corroborarlo con el análisis superficial realizado a las muestras metálicas en condiciones estáticas mostradas en la figura 61, donde se presenta un tipo de corrosión netamente localizada bajo estas condiciones.

Durante la velocidad de 1000 RPM el ataque fue mixto desde la inmersión del acero T0 hasta el T24h, con el transcurso del tiempo de inmersión se presentó un ataque generalizado (T48h) y finalmente continuar con al ataque mixto en las últimas horas de la experimentación (T72 a T120h). Es decir, el proceso corrosivo presenta un proceso de pasivación (como ya se mencionó a condiciones estáticas) acompañada de un ataque localizado. En el caso del proceso de corrosión a 3000 RPM, a excepción del T72h de inmersión, todo el seguimiento de la experimentación se presentó ataque netamente localizado.

Para la velocidad de 5000 RPM podemos observar que los índices de localización obtenidos presentan un ataque mixto en las primeras horas de experimentación (T0 a T6h), para después presentar ataque localizado (T12h) y regresar al ataque mixto (T24h) y finalmente terminar con ataque netamente localizado en el T96 y T120h. Cabe mencionar que tiene un comportamiento similar a la velocidad de 1000 RPM. Dentro del tipo de corrosión mixto, de acuerdo a las micrografías presentadas en la figura 63, se considera que el tipo de corrosión que domina el proceso es el tipo localizado por lo cual y de acuerdo a lo anterior, es posible decir que el tipo de corrosión que se presenta en el acero súper dúplex a 5000 RPM es netamente localizado.

En la tabla 17 del anexo A se enlistan los valores de índice de localización para cada condición y tiempo de inmersión de prueba del acero súper dúplex inmerso en AM.

3.11.3 RESISTENCIA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO (RN)

La resistencia del RE fue obtenida dividiendo la desviación estándar del potencial medio (σ_E) entre la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), multiplicando este cociente por el área total expuesta. (J. Botana, A. Aballe & M. Marcos Bárcena, 2002).

La figura 54 presenta los valores de velocidad de corrosión en función del tiempo, del acero súper dúplex inmerso en AM bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento, en (mm/año) obtenidos a partir del método de resistencia al ruido (R_n).

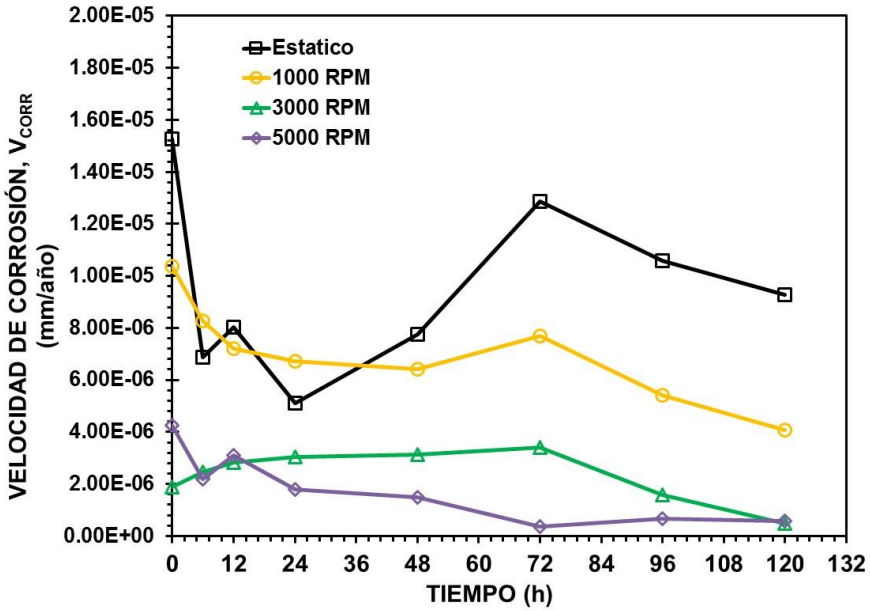


Figura 54. V_{corr} obtenida a partir de R_n, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm).

En la figura 54 se observó que la V_{corr} obtenida por Rn del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días a condiciones estáticas y de flujo turbulento, disminuye con respecto al incremento de la velocidad de rotación. Esto es, las menores velocidades de corrosión se presentan a 5000 RPM mientras que las mayores velocidades de corrosión se presentan a condiciones estáticas.

En el caso de la disminución del valor de V_{corr} se atribuye a la película de productos de corrosión, la cual aísla parcialmente al metal del medio corrosivo. A medida que aumenta la velocidad de rotación (flujo turbulento) la V_{corr} disminuye lo cual es atribuido a las propiedades, de alta adherencia y poca porosidad (muy compacta) de la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica, la cual formo una interface metal-electrolito. Es importante mencionar que los valores de Vcorr a 3000 y 5000 rpm son menores en todos los puntos, que los valores de V_{corr} a condiciones estáticas, esto es atribuido principalmente a que el movimiento caótico limitó la difusión del oxígeno del seno de la solución hacia la superficie del metal, con lo cual disminuyó el proceso de corrosión. Además, es importante mencionar la estabilidad de la película de productos de corrosión, la cual no fue afectada por el esfuerzo de corte.

Por otra parte, las velocidades de corrosión bajo todas las condiciones aumentaron y disminuyeron con respecto al tiempo de inmersión, lo cual como ya se mencionó anteriormente, se atribuye a la ruptura y regeneración de la película de productos de corrosión.

3.12 CORRELACIÓN DE LAS VCORR OBTENIDAS EN LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP), ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) Y RUIDO ELECTROQUÍMICO (RE).

En la figura 55 a la 60 se puede observar la V_{corr} obtenidas en las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización (R_P), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (Rn) bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, y 5000 RPM). Las figuras 56, 58 y 60 presentan los valores de V_{corr} de RE en una escala menor. Esto se realizó debido a que en la graficas 55, 57 y 59 la curva de V_{corr} no se puede observar.

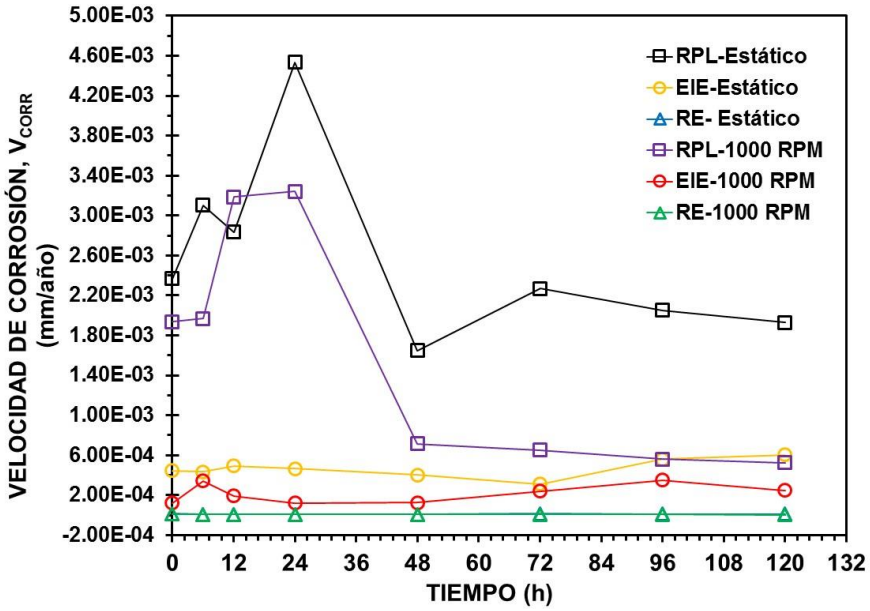


Figura 55. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de R_p y EIE en diferentes tiempos de exposición a condiciones estáticas y de flujo 1000 rpm.

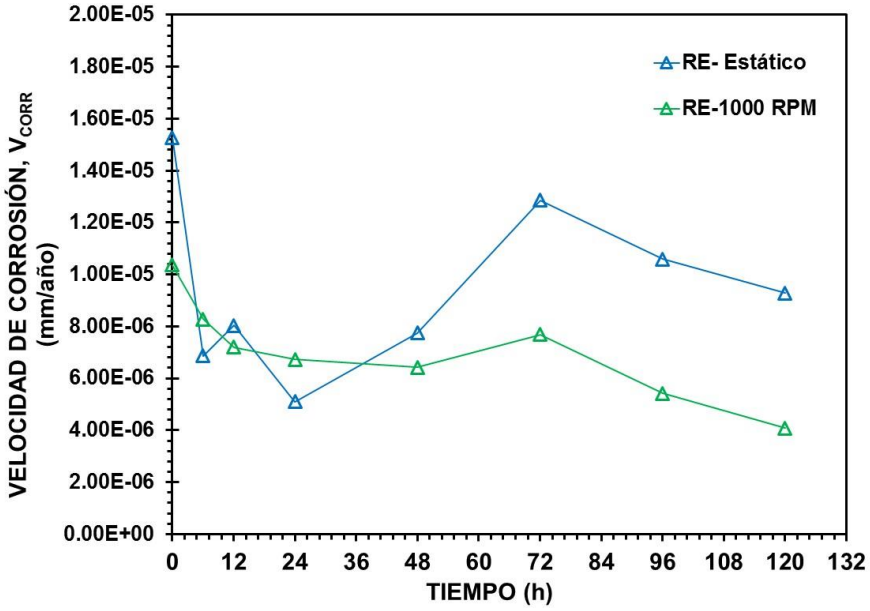


Figura 56. Ampliación de la Figura 55, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de RE en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 1000 rpm.

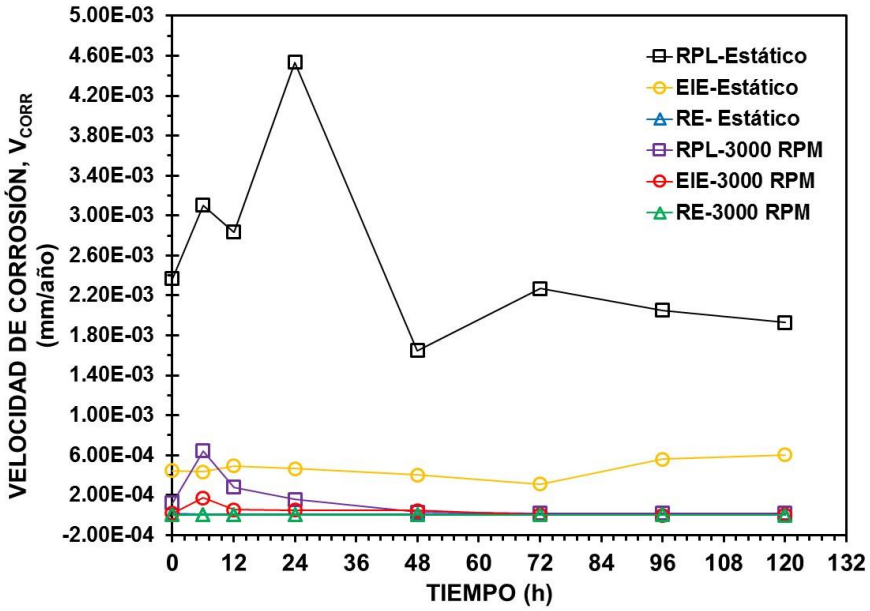


Figura 57. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de R_p y EIE en diferentes tiempos de exposición y a condiciones estáticas y de flujo 3000 rpm.

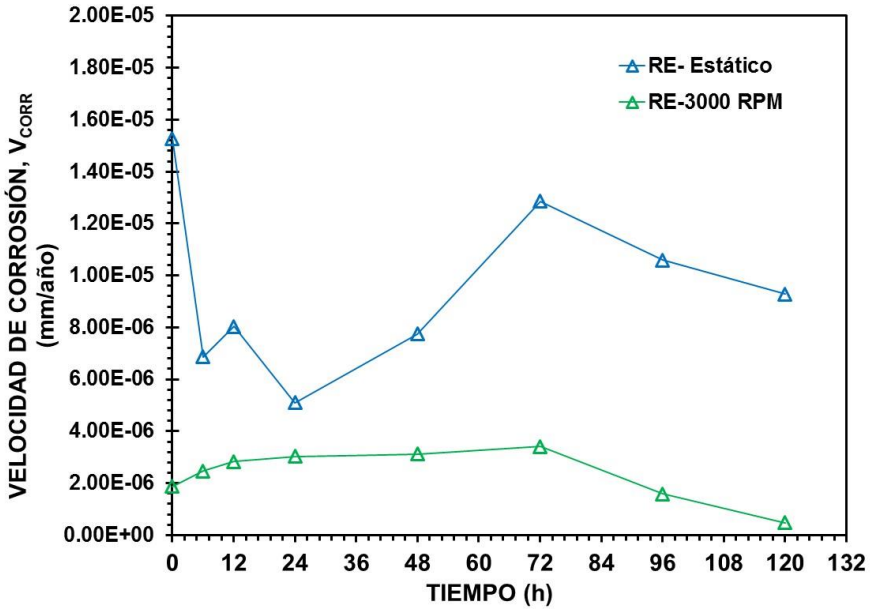


Figura 58. Ampliación de la Figura 57, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de RE en diferentes tiempos de exposición a condiciones estáticas y de flujo 3000 rpm.

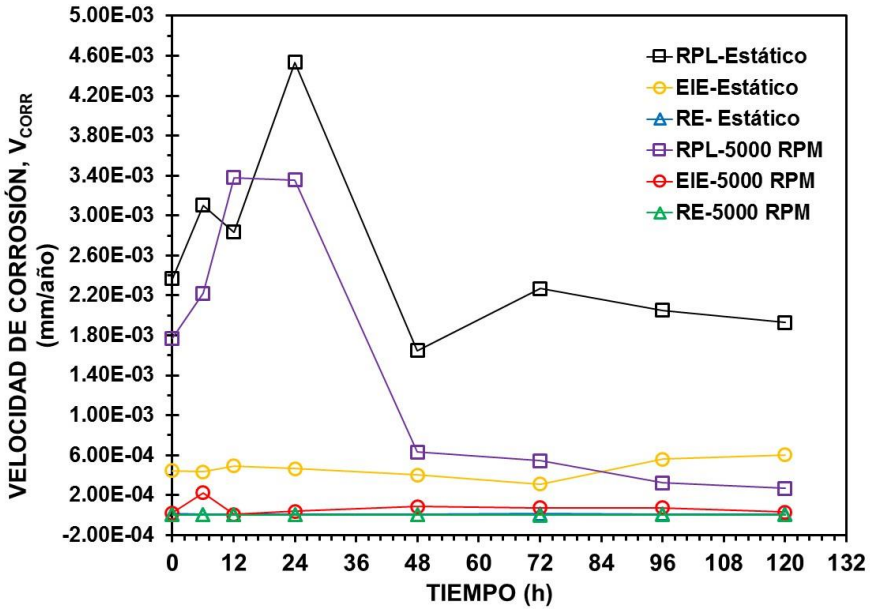


Figura 59. Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante las técnicas electroquímicas de R_p y EIE en diferentes tiempos de exposición a condiciones estáticas y de flujo 5000 rpm.

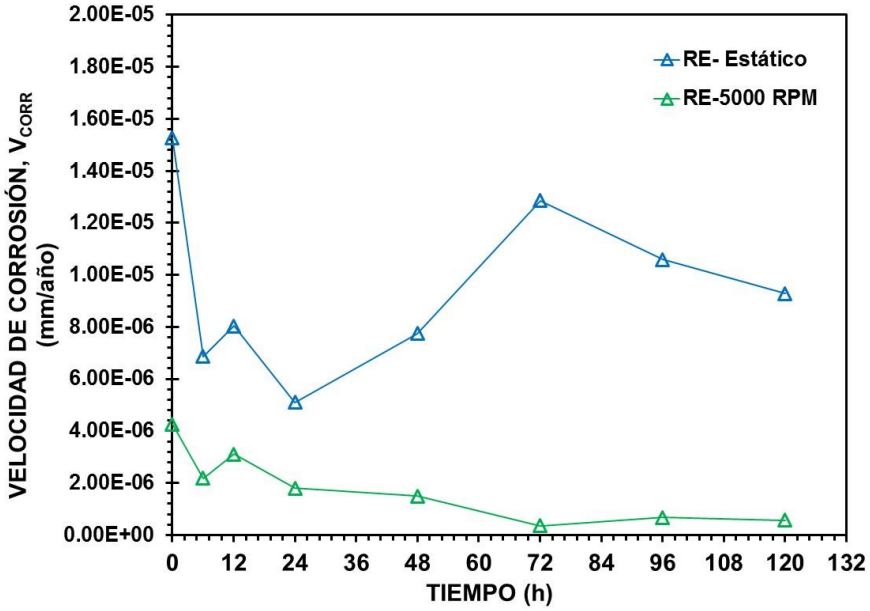


Figura 60. Ampliación de la Figura 59, Vcorr del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica electroquímica de RE en diferentes tiempos de exposición a condiciones estáticas y de flujo 5000 rpm.

3.12.1 ANÁLISIS

En términos generales, es posible observar de la figura 55 a la 60 la correlación de V_{corr} obtenida de las técnicas electroquímicas no destructivas (R_p, EIE y RE), realizadas en la experimentación del acero inoxidable súper dúplex inmerso en AM, se determina que estas técnicas tuvieron como resultado una buena correlación en todas las condiciones, es decir; a condiciones estáticas y de flujo.

Se puede observar como resultado un menor valor de V_{corr} en todas las condiciones de flujo (1000, 3000 y 5000 rpm) que a condiciones estáticas, en todas las técnicas no destructivas utilizadas (R_p, EIE, RE); esto corrobora el análisis de cada una de las técnicas por separado. La disminución del valor de V_{corr} se atribuye a la película de productos de corrosión, la cual aísla parcialmente al metal del medio corrosivo. A medida que aumenta la velocidad de rotación (flujo turbulento) la V_{corr} disminuye lo cual es atribuido a las propiedades, de alta adherencia y poca porosidad (muy compacta) de la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica, la cual formo una interface metal-electrolito.

De igual manera se presentan valores de V_{corr} por la técnica de R_p relativamente mayores a comparación de las técnicas de EIE y Rn, esto puede ser atribuido que esta técnica incluye el valor de la Rs, la Rpel, y la Rtc, otro factor es el valor de polarización aplicado a esta técnica (±15 mV vs SCE), sin embargo, se puede observar la misma tendencia en la V_{corr} que las técnicas de EIE y RE, obteniéndose la menor V_{corr} a condiciones de flujo.

En las técnicas de EIE y RE se obtuvo una excelente correlación en todo el tiempo de experimentación, se presentan valores similares bajo todas las condiciones (estáticas y de flujo), cabe mencionar que en R_p a partir del segundo día de inmersión tiene la misma tendencia que las técnicas antes mencionadas, obteniéndose valores similares.

3.13 ANÁLISIS SUPERFICIAL

3.13.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La observancia de la morfología de los daños por corrosión mediante MEB se hizo analizando las micrografías de la superficie del acero súper dúplex después de ser expuesta por 5 días en AM sintética y a diferentes velocidades de flujo, limpiadas de acuerdo a la Norma ASTM G1-90.

Para fines de estudio, se presentan las micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 y 5000 rpm).

En la figura 61 se presentan las micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, a condiciones estáticas.

En términos generales el acero inoxidable súper dúplex presentó ataque localizado bajo las condiciones analizadas es decir; condiciones estáticas, y de flujo turbulento 1000 rpm y 5000 rpm. Los iones cloruro degradaron la superficie del acero súper dúplex en toda el área expuesta y creó ataque localizado en zonas específicas a causa de la diferencia de concentración de oxígeno, como se ve en la micrografías de las figuras 61, 62 y 63 lo anterior para un tiempo de exposición de 5 días.

En la figura 61 se muestran las micrografías a condiciones estáticas donde se observa el crecimiento de las picaduras. En esta figura se observan picaduras entre 5 y 9 micras. El tipo de corrosión que se presenta son los generados por el mecanismo de corrosión mediante celdas de aireación diferencial, específicamente picadura y hendidura.

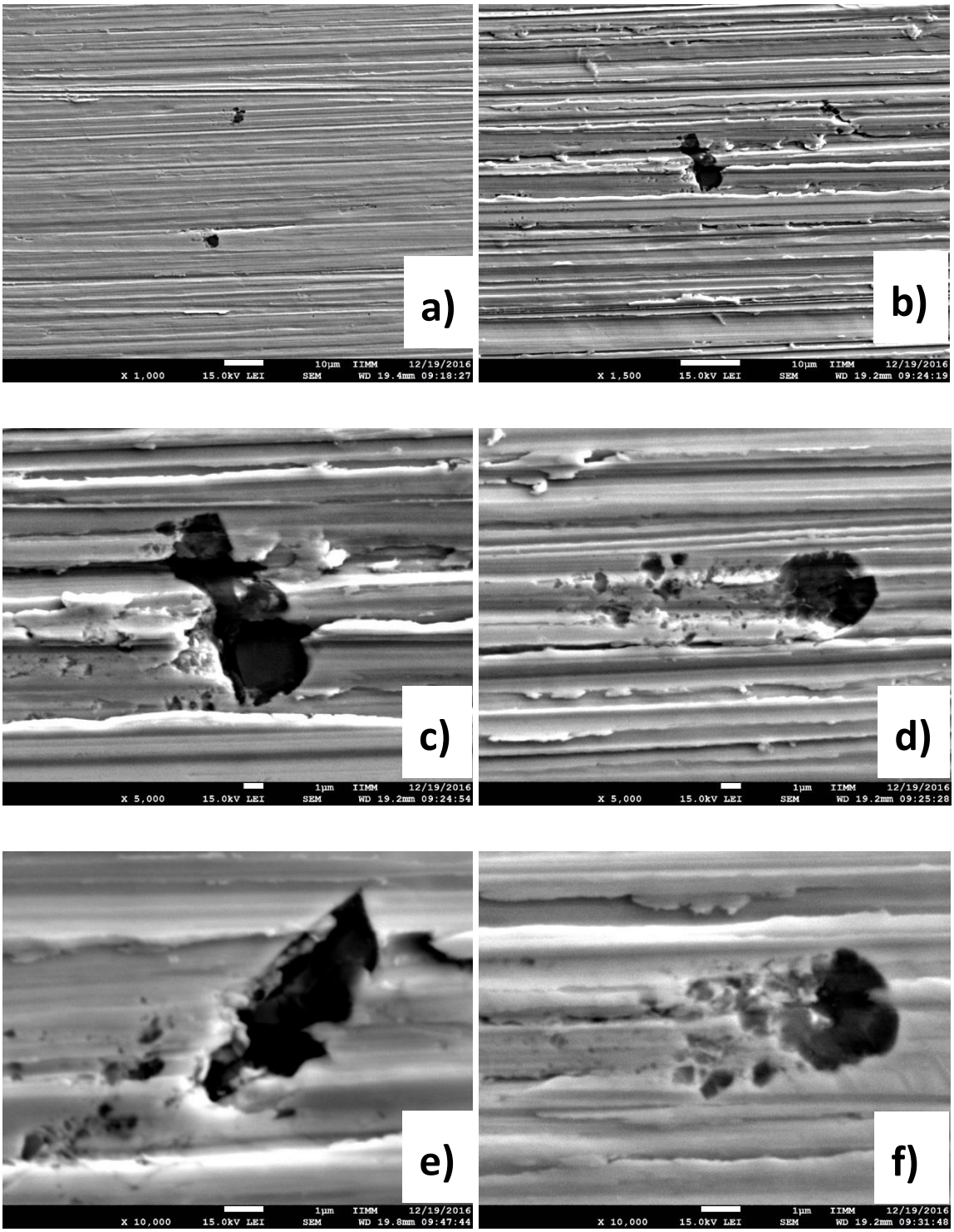


Figura 61. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, a condiciones estáticas, 1000x (a), 1500x (b), 5000x (c), (d) y 10000x (e), (f).

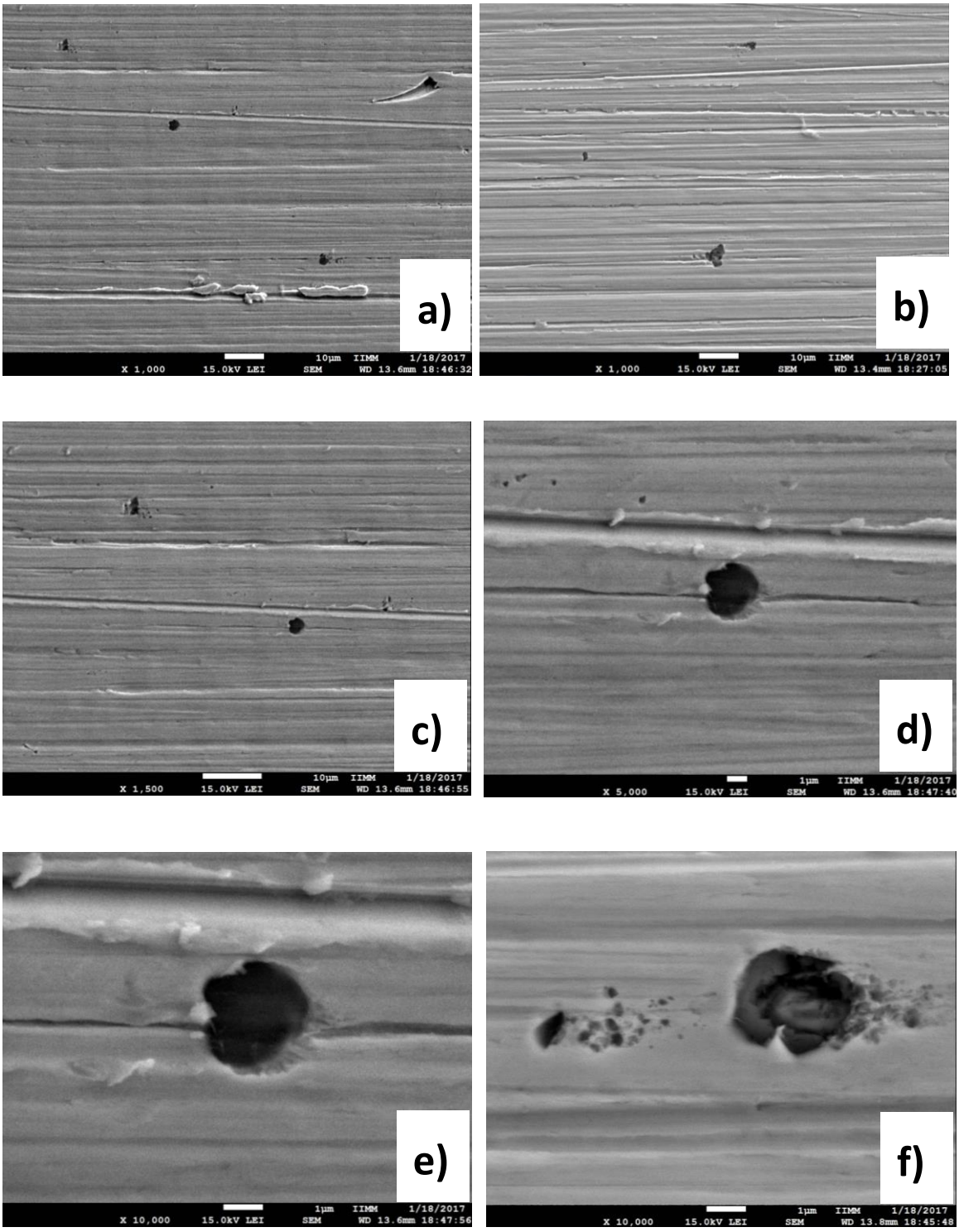


Figura 62. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo 1000 RPM, 1000x (a), (b), 1500x (c), 5000x (d) y 10000x (e), (f).

En la figura 62 se presentan las micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo (1000 rpm).

En la figura 62 se muestran las micrografías a condiciones de flujo a 1000 rpm donde se observan diferentes tamaños de las picaduras. En esta figura se muestran picaduras entre 5 y 9 micras; a comparación de los valores del diámetro de la picadura observada a condiciones estáticas es menor a condiciones de flujo (1000 rpm), esto corrobora el análisis de las técnicas electroquímicas ya que a condiciones estáticas se obtuvo un mayor valor de V_{corr} que bajo condiciones de flujo, resaltando que el flujo tuvo poca influencia en el proceso corrosivo ya que el acero súper dúplex presenta un alto valor de resistencia a la corrosión debido a su estructura bifásica de granos austenita y ferrita.

En la figura 63 se presentan las micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo (5000 rpm).

En la figura 63 se muestran las micrografías a condiciones de flujo a 5000 rpm, donde se observan diferentes tamaños de las picaduras, en esta figura se muestran picaduras entre 2 y 6 micras; a comparación de las picaduras presentadas en las micrografías a condiciones estáticas, las de 5000 RPM son de menor diámetro, corroborando el análisis de las técnicas electroquímicas, dando como resultado la poca influencia del flujo en el proceso corrosivo, como ya mencionamos anteriormente se presenta corrosión inicialmente de tipo picadura, para dar paso a corrosión por hendidura esto se atribuye a la ruptura de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal.

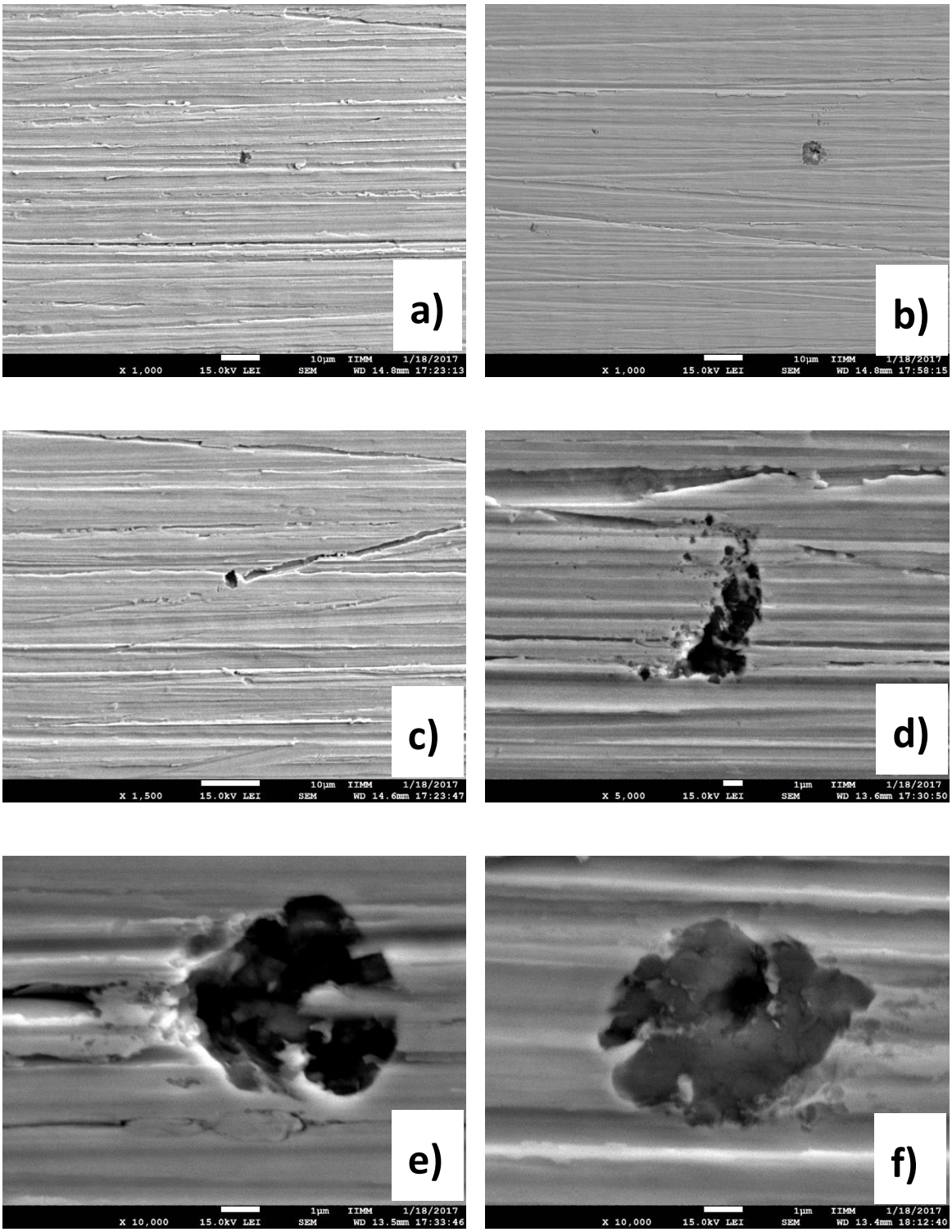


Figura 63. Micrografías del acero súper dúplex inmerso en AM durante 5 días, bajo condiciones de flujo 5000 RPM, 1000x (a), (b), 1500x (c), 5000x (d) y 10000x (e), (f).

4. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis electroquímico de R_p, CP, Cinético Catódico, EIE y RE realizado al acero súper dúplex inmerso en AM a diferentes velocidades de flujo es posible obtener las siguientes conclusiones:

Curvas de polarización (CP).

La cinética anódica que sucede en la superficie del electrodo de trabajo a las diferentes velocidades está dominado por un proceso de pasivación, es decir que el proceso de transferencia de carga está limitado por un proceso de transferencia de masa a través de la película de productos de corrosión absorbida en la superficie metálica (difusión del oxígeno). La reacción de reducción del proceso de corrosión, en las diferentes velocidades de flujo, presenta un proceso mixto; donde la transferencia de carga está influenciada por un proceso de transferencia de masa. La corriente teórica obtenida por la ecuación de Eisenberg no presenta buena correlación con la corriente catódica experimental obtenida de las curvas catódicas de polarización, lo cual es atribuido a la nula influencia del flujo turbulento en el proceso corrosivo a velocidades de flujo turbulento de 3000, 4000, 5000, y 7000 RPM. Los resultados obtenidos por la técnica electroquímica de curvas de polarización presentan buena correlación con los números adimensionales estudiados.

La velocidad de corrosión del acero súper dúplex es menor a condiciones elevadas de flujo que a condiciones estáticas. Este comportamiento se atribuye a que la película de productos de corrosión no se ve afectada por el esfuerzo de corte, así como también a que el flujo turbulento redujo la trasferencia del O_2 del seno de la solución a la superficie del metal. Después de la velocidad de rotación de 3000 rpm, la i_c tendió a disminuir hasta obtener valores más que pequeños que los obtenidos a condiciones estáticas, con lo cual es posible decir que el flujo turbulento limitó el suministro del oxígeno del seno de la solución a la superficie y que la película de productos de corrosión fue muy estable, aún bajo condiciones altamente caóticas, como es el caso de 7000 rpm.

Las $i_{cat\text{-}exp}$ no presentan el comportamiento típico esperado de aumentar con respecto al aumento de velocidad de flujo, solo en las primeras velocidades de flujo donde el esfuerzo de corte ejercido sobre la superficie de la película de productos de corrosión y su probable aumento de la

V_{corr} es atribuido al proceso de corrosión por picadura, hendidura y el desgaste metálico producido por el flujo.

Resistencia a la Polarización (R_p).

Se presentan valores de V_{corr} mayores en comparación con las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (Rn). En un tiempo de inmersión de 5 días, el valor de V_{corr} presenta la misma tendencia que a 24 hr de inmersión; donde se presenta la mayor V_{corr} a condiciones estáticas y la menor V_{corr} a condiciones de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm); obteniéndose el menor valor de V_{corr} en la velocidad de 3000 y 5000 rpm.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

De acuerdo a los resultados de impedancia es posible concluir que a medida que el tiempo de exposición del acero súper dúplex en agua de mar aumenta, la resistencia a la transferencia de carga también aumenta, indicando así que la velocidad de corrosión (V_{corr}) disminuye, aún bajo condiciones de flujo turbulento y en un medio con iones cloruros. La velocidad de corrosión aumenta y disminuye en función del tiempo de inmersión y de las condiciones del sistema, este comportamiento tiene buena correlación con los resultados de las técnicas R_p y CPT. La difusión del oxígeno a través de la película de productos de corrosión limitó el proceso, por lo tanto el flujo turbulento tuvo poca influencia en el proceso corrosivo.

Ruido electroquímico (Rn)

La corrosión del acero súper dúplex es un proceso de carácter localizado, cuando se añade flujo al sistema, el proceso corrosivo disminuye y por lo tanto la velocidad de corrosión. El mayor valor de V_{corr} se presenta a condiciones estáticas, y el menor valor de V_{corr} en la velocidad de flujo de 5000 rpm. El valor de V_{corr} del acero súper dúplex inmerso en AM disminuye con el incremento de la velocidad de rotación, como resultado de la alta adherencia y poca porosidad (muy compacta) de la película de productos de corrosión absorbida sobre la superficie metálica, la cual formo una interface metal-electrolito.

De manera general es posible decir que el índice de localización fue de carácter localizado, donde hay algunos tiempos que fue mixto, y esto se correlaciona directamente con las micrografías del análisis superficial donde se presenta el carácter localizado del proceso corrosivo.

Análisis superficial

El mecanismo de reacción del proceso corrosivo es la celda de aireación diferencial, (diferencia de concentración de oxígeno), generando un tipo de corrosión localizada, específicamente de los tipos hendidura y picadura.

Finalmente es posible concluir que se obtuvo buena correlación en los resultados de V_{corr} obtenidos en las técnicas no destructivas de Rp, EIE y RE, presentando los menores valores de V_{corr} a 3000 y 5000 rpm es decir; a condiciones de flujo turbulento y los mayores valores de V_{corr} a condiciones estáticas.

TRABAJOS FUTUROS

Se sugiere ampliar la experimentación para trabajos futuros, dando continuidad a la línea de investigación del proyecto agregando CO_2 y/o H_2S, analizando el proceso corrosivo y los valores de V_{corr} que puedan llegar a presentar.

Aplicar el factor temperatura en la experimentación, ya que los procesos corrosivos a nivel industrial se llevan a cabo bajo condiciones de flujo turbulento adicionado al factor temperatura.

Determinar los productos de corrosión formados, mediante la técnica de DRX, y asi determinar los compuestos formados en la superficie.

Aplicar Inhibidor en diferentes concentraciones al medio a temperatura ambiente y analizar el proceso corrosivo y en otro caso aplicar Inhibidor y temperatura al mismo tiempo para evaluar la diferencia en ambos casos.

LOGROS OBTENIDOS

Sociedad Mexicana de Electroquímica

La Sociedad Mexicana de Electroquímica

UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Otorga el presente

Reconocimiento

a

M. G. Cruz Hernandez, R. Orozco Cruz, M.A. Baltazar, A. Contreras Cuevas, R. Galván Martínez

Por su participación en el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society con el trabajo titulado:

Estudio electroquímico de un acero Inoxidable Súper dúplex en agua de mar sintética, bajo condiciones de flujo turbulento.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2015 - 2017

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Presidente
Comité Organizador
UANL

Monterrey, Nuevo León
Mayo 30 a Junio 03 de 2016

FIME
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

ECS

CIIIA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA | UANL FIME

100 años 1917-2017

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
Cuna de héroes, crisol de pensadores

LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

OTORGAN LA PRESENTE
CONSTANCIA A:

M.G. Cruz-Hernández; R. Orozco-Cruz; M.A. Baltazar; A. Contreras-Cuevas; R. Galván-Martínez

POR SU PRESENTACIÓN TITULADA

EFECTO DEL FLUJO TURBULENTO EN LA CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DE UN ACERO SÚPER DÚPLEX INMERSO EN AGUA DE MAR SINTÉTICA

En el marco de las actividades científicas del

13er. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales

Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes
REPRESENTANTE DEL CAC INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA DE METALES, CERÁMICOS Y ALEACIONES

Dr. Alberto Ruiz Marines
DIRECTOR DEL I.I.M.M.

Dr. Raúl Cárdenas Navarro
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Morelia, Mich., México, Noviembre 16-18, 2016.

Publicación de un artículo en ECS Transactions (ECST) journal

Electrochemical Study of Super Duplex Stainless Steel in Synthetic Seawater Under Turbulent Flow Conditions

M. G. Cruz-Hernandez [a], R. Orozco-Cruz [a], M.A. Baltazar [b], A. Contreras-Cuevas [c], and R. Galvan-Martinez [a]

[a] Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

[b] Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.

[c] Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas Norte 152, Distrito Federal, México.

This work presents the study of the effects that the electrolyte and the turbulent flow have on the electrochemical kinetic of the super duplex stainless steel (SDSS) immersed in synthetic seawater at room temperature, atmospheric pressure under static and turbulent flow conditions. In order to control the hydrodynamic conditions, a rotating cylinder electrode was used (RCE) at four rotation rate (1000, 3000, 5000 y 7000 rpm). A typical three-electrode electrochemical cell was used. Cylindrical working electrodes made of SDSS were used in all experiments as working electrode, sintered graphite bar as auxiliary electrode and a saturated calomel electrode as reference. In order to analysis the corrosion phenomenon, the technique electrochemical impedance spectroscopy was used during 24 hours of the exposure time. According to the impedance technique, the corrosion rate decreased as the exposure time in seawater increased. In addition, the effect of the turbulent flow on corrosion process was really negligible. On the other hand, it is important to point out that the oxygen diffusion was the limiting process in the SDSS corrosion.

Publicación de un artículo en ECS Transactions (ECST) journal

Corrosion Analysis of Super Duplex Stainless Steel immersed in Seawater under different Rotation Speeds

S.A. López-Celvera[a], M.G. Cruz-Hernández[a], R. Orozco-Cruz[a], A. Contreras-Cuevas[b], R. Galván-Martínez[a]

[a]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.
[b]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas Norte 152, Distrito Federal, México.

This work presents the influence of the turbulent flow in the corrosion of super duplex stainless steel (SDSS) samples immersed in synthetic seawater at room temperature and atmospheric pressure. In order to control the turbulent flow conditions, a rotating cylinder electrode (RCE) was used. Five different rotation rates were studied: 0 (or static conditions), 1000, 2000, 3000, 5000 and 7000 rpm. The electrochemical technique used in the corrosion study was potentiodynamic polarization curve. In addition, Eisenberg equation and analysis of dimensionless numbers were used to determine the limiting current density generated by the cathodic reaction. The results show that of the turbulent flow just has influence in the first rotational speeds of rotating cylinder electrode with an increment in Reynolds number. Cathodic current density obtained at static conditions is higher than densities obtained at 4000, 5000 and 7000 rpm. It is important to point out that at those last rotation speeds; the turbulent flow has not influence on the cathodic current density.

BIBLIOGRAFÍA

(IMOA), I. M. (2012). *Directrices práctica para la fabrucación de los aceros inoxidables dúplex.* Londres, Reino Unido.

ACERIND S.C. (2009). *Soldadura de los aceros inoxidables seccion ll: para el ingeniero en materiales.*

Ahmad, Z. (2006). *Corrosion engineering and corrosion control.* Butterworth-Heinemann.

American Society for Testing and Materials. (1999). *G1-90 Standard practice for preparing cleaning and evaluating corrosion test specimens.*

American Society for Testing and Materials, (1999) *"G 102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements".*

American Society for Testing and Materials, (2009). "*G 199 – 09 Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement"*.

American Petrolium Institute (API) & National Ocean Industries Association (NOIA). (2014). *The economic benefits of increasing U.S. access to offshore oil and natural gas resources in the eastern gilf of Mexico.* Texas: Quest offshore.

American Society for Testing and Materials. (2008). *D 1141-98 Standard practice for the preparation of substitute oceanwater.*

ASM International, *"ASM Handbook volumen 13 Corrosion"*, cuarta re-impresión, 1992.

Bard A.J. & Faulker L.R. (1980). *Electrochemical methods fundamentals and applications.* John Wiley & Sons .

Bardal, E. (2004). *Corrosion and Protecction. Engineering materials and processes.* USA: Springer.

Bird, R.B. (2006). *Fenómenos de trasporte, Segunda edición.* México: LIMUSA WILEY.

Bradford, S. (2012). *corrosion control.* USA: Springer.

Bravo, I. (2010). *Evolución microestructural de un acero inoxidable superdúplex bajo ciclos termicos de corta duración.* Michoacán, México.

Campos, C. (2003). *Diseño y desarrollo de aceros inoxidables duplex con bajo contenido de niquel. (Tesis doctoral).* Madrid.

Carlos José Rodríguez, Yelitza Figueroa, José Prin, (2013). *"Efecto de la Temperatura en el comportamiento del acero Inoxidable AustenÍtico 316L frente a la corrosión Electroquímica"*, Universidad de Oriente, Venezuela Vol. 25 No.3:302-308.

Çengel, A. & Cimbala J. (2006). *Mecanica de Fluidos: Fundametos y Aplicaciones.* McGraw-Hill Interamericana.

Chemical Engineering Progress. (1998). *Economic effects of metallic corrosionin the United States,Chemical engineering progress (Battelle Report), (Update) Pag. 20.*

Cottis Robert y Turgoose Sthephen, (2000). *"Electrochemical Impedance and Noise",* Barry C. Syrett Series Editor, NACE International, Estados Unidos de America.

Davis Joseph R., (2000). *"Corrosion understanding the basics",* ASM International, United States of America".

Dawson J. L., Dicken G., Palmer J.W., Turgoose S. (2014). *The flow test project progress report* 2. *CAPCIS.*

Domínguez, M.A. (2014). *Determinacion y caracterización de fases perjudiciales en aceros inoxidables súper dúplex, por curvas de polarizacion en una solucion alcalina (Na2CO3).*

Eisenberg M., Tobias, C.W. & Wilke R.C. (1954). *Electrochem. Soc., 101.*

Fontana M.G. (2005). *Corrosion Engineering.* Editorial McGraw-Hill.

Gabe D.R, (1974). *"Rotating Cylinder Electrode"*, Journal of Applied Electrochemistry 4 91-108.

Gabe, D.R. & Appl J. (1974). *Electrochem.*

Galván Martínez R. (2004). *Estudio de la influencia del flujo turbulento sobre la corrosión de un acero al carbono en medios acuosos que contienen H2S disueltos (amargos).* Universidad autónoma de Mexico: Mexico.

Galvele, R.J. (1979). *Corrosion, E.V.* USA: Chesneau.

Genescá, J. & Ávila, J. (2013). *Más allá de la herrumbre.* México: Fondo de cultura económica.

Genescá, J. (2002). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión,*. México: Faculdad de quimica UNAM.

Gil, L. (2013). *Resistencia a la corrosion de los aceros inoxidables super duplex tratados termicamente.* Mexico.

González J.A. (1989). *Control de la corrosion: Estudio y medida por tecnicas electroquimicas.* España: GRAFIPREN S.A.

González, D. (1998). *Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables de ultima generación en medios que contienen cloruros y mezclas cloruro-fluoruro. (Tesis doctoral).* Madrid.

Haynes, W. (2014). *Handbook of chemistry nad physics. 95th Edition.* USA: CRC Press.

Huerta, E.O. (2012). *Corrosión y degradación de materiales.* España: sintesis.

International, C. T. (2003). *The study, corrosion cost and preventive strategies in the United States, pag. 30.* Mechanical Engineering.

J.L. Garin, R. L. Mannheim y M.A. (1998:2011). *Revista de Metalurgia*, Camus 47 (4), 293-306, 4222.

Jones D.A. (1996). *Principles and prevention of corrosiion, Second edition.* University of Nevada, Reno: Prentice-Hall, Inc.

Kelly, R. (2003). *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering.* United States or America: Marcel Dekker.

Marcus Philippe y Oudar J., (2002). *"Corrosion Mechanisms in Theory and Practice"*, Segunda edición, Marcel Decker Inc., Estados Unidos de América.

Materials, A. S. (2009). *"G 102-89 Standar Practice for Electrochemical Noise Measurement".*

Peabody A. W., (2001). *"Peabody`s control of pipeline corrosion",* Segunda edición, NACE International The Corrosion Society", Estados Unidos de America.

Perez Nestor, (2004). *"Electrochemistry and Corrosion Science",* Kluwer Academic Publishers, Estados Unidos de America.

PINE Research Instrumentation, (2007). *"Study of Mass- Transport Limited Corrosion Using Pine Rotating Cylinder Electrodes",* Technical Note 2006-1, REV. 003.

Poulson B. (1983). "*Electrochemical measurements in flowing solutions",* Corrosion Science, Vol.23, No.4, 391-430.

Revie R. Winston, (2011). *"Uhlig´s Corrosion Handbook"*, Tercera edición, The electrochemical Society Series, Wiley, Estados Unidos de América.

Roberge Pierre R. (1993). *"Analizyng simulated Electrochemical Impedance Spectroscopy Results by the systematic permutation of data points"*, ASTM Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation.

Roberge Pierre R (2008). *"Corrosion Engineering principles and practice",* McGraw Hill, United States of América.

Roberge Pierre R. (2007). *"Corrosion Inspection and Monitoring"*, Wiley.

Roberge, P.R. (2012). *Handbook of corrosion engineering, Second edition.* United States of America: Mc Graw-Hill.

Sarmiento Klapper Hellmut Ernesto, Goellner Joachim y Heyn Andreas (2007). *"Utilización de la técnica de Ruido Electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión"*, Universidad del Norte, Colombia.

Scully John R., Silverman David C., y Kending Martin W. (1993). *"Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation",* ASTM, Estado Unidos de América.

Shreir L.L., Jarman R.A. y Burstein G.T. (1994). *"CORROSION Volume I Metal/Environment Reactions"*, Tercera edición, Butterworth Heinemann, Gran Bretaña.

Silverman, D.C. (1988). *Corrosion 44.*

Talbot, D. & Talbot, J. (2007). *Corrosion science and technology, Second edition.* Estados unidos: CRC Press LLC.

Valdéz Salas B & Shorr Wiener M. (2013). *Corrosión y prevención de la infraestructura industrial.* España: OmniaSciencie.

Videla H.A & Salvarezza R.C. (1984). *Introducción a la corrosión microbiológica.* Argentina: Librería Agropecuaria.

Walsh, F. (1999). *Un primer curso de ingeniería electroquímica.* España: Editorial Club Univeristario.

West, J.M. (1986). *Corrosión y Oxidación.* México: LIMUSA S.A. de C.V.

Wranglen, G. (1985). *An introdictionto corrosion and proection of metals.* Gran Bretaña: Chapman and Hall Ltd.

Zaki, A. (2006). *"Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control". Elsevier Science & Technology*.

ANEXOS

ANEXO A

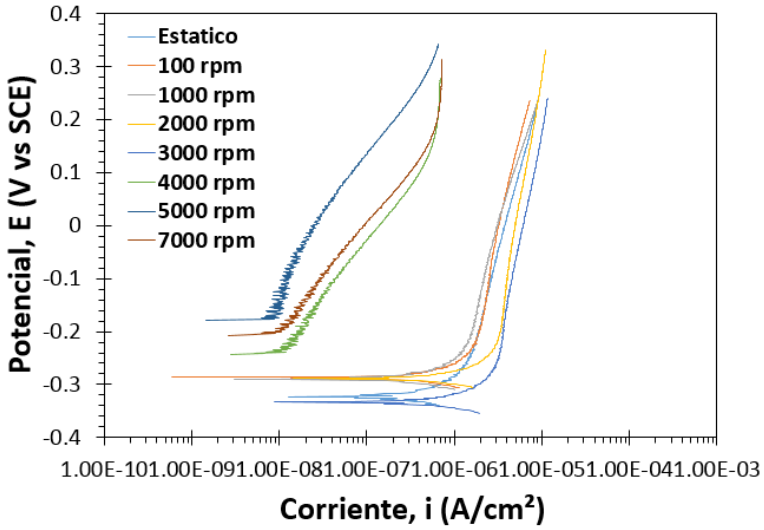


Figura 64. Prueba 2, curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (rpm) del acero súper dúplex UNS S32760 inmerso en agua de mar sintética.

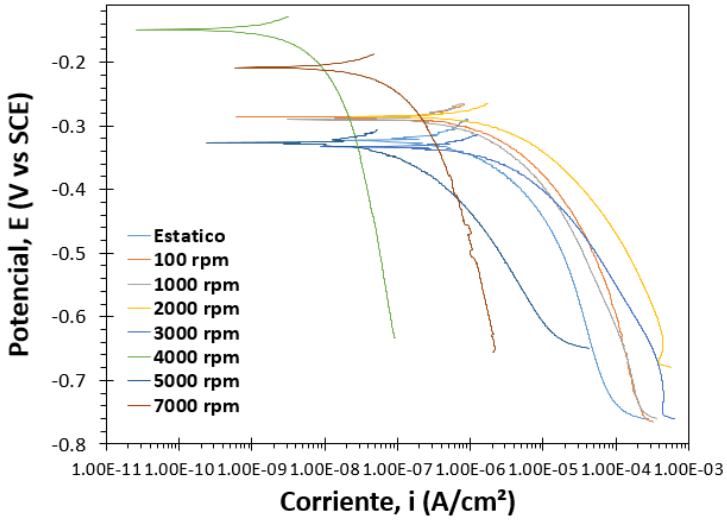


Figura 65. Prueba 2, curvas de polarización catódica del acero súper dúplex inmerso en agua de mar sintética a diferentes velocidades de rotación (rpm).

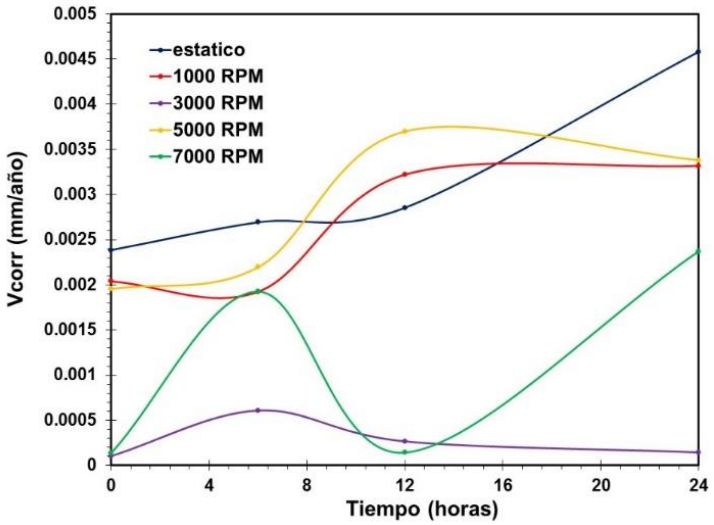


Figura 66. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 2 en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y7000 rpm).

Tabla 11. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 1.

Velocidad (RPM)	Tiempo (h)	RP (Ω.cm²)	icorr (A/cm²)	Vcorr (mm/año)
0	0	128500	0.0000002	0.0023675
	6	98052	0.0000003	0.0031027
	12	107390	0.0000002	0.0028329
	24	67060	0.0000004	0.0045366
1000	0	157140	0.0000002	0.001936
	6	154440	0.0000002	0.0019699
	12	95453	0.0000003	0.0031872
	24	93879	0.0000003	0.0032406
3000	0	2522100	1.0309E-08	0.0001206
	6	472640	0.0000001	0.0006437
	12	1093900	2.3768E-08	0.0002781
	24	1940800	1.3397E-08	0.0001568
5000	0	171720	0.0000002	0.0017716
	6	137010	0.0000002	0.0022205
	12	89983	0.0000003	0.0033809
	24	90609	0.0000003	0.0033576
7000	0	2174500	1.1957E-08	0.0001399
	6	152520	0.0000002	0.0019947
	12	2112900	1.2305E-08	0.000144
	24	152080	0.0000002	0.0020004

Tabla 12. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 2.

Velocidad (RPM)	Tiempo (h)	RP (Ω.cm²)	icorr (A/cm²)	Vcorr (mm/año)
0	0	127570	0.0000002	0.0023848
	6	112970	0.0000002	0.002693
	12	106600	0.0000002	0.0028539
	24	66403	0.0000004	0.0045815
1000	0	149240	0.0000002	0.0020385
	6	158160	0.0000002	0.0019235
	12	94464	0.0000003	0.0032206
	24	91720	0.0000003	0.0033169
3000	0	2923100	8.8947E-09	0.0001041
	6	500240	0.0000001	0.0006082
	12	1142600	2.2755E-08	0.0002663
	24	2113100	1.2304E-08	0.000144
5000	0	155740	0.0000002	0.0019534
	6	138610	0.0000002	0.0021948
	12	82255	0.0000003	0.0036986
	24	89998	0.0000003	0.0033804
7000	0	2228300	1.1668E-08	0.0001365
	6	158070	0.0000002	0.0019246
	12	2158500	1.2045E-08	0.0001409
	24	128280	0.0000002	0.0023716

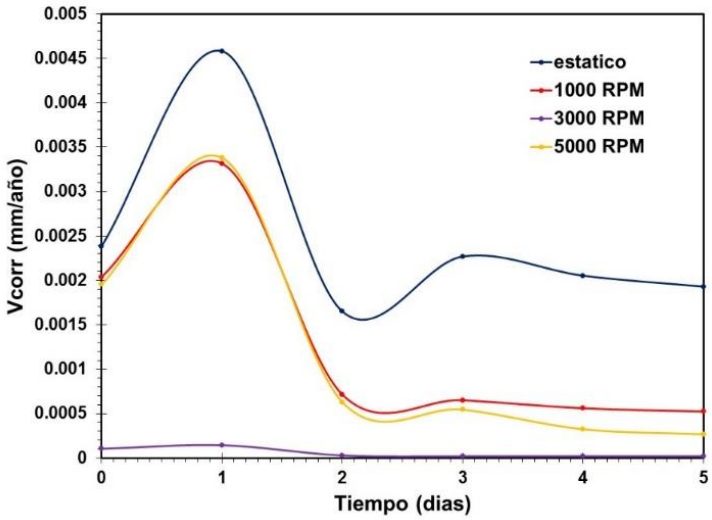


Figura 67. V_{corr} obtenida de R_p, de la prueba 2 en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 y7000 rpm).

Tabla 13. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 1.

Velocidad (RPM)	Tiempo (dias)	RP (Ω.cm²)	icorr (A/cm²)	Vcorr (mm/año)
0	0	128500	0.0000002	0.0023675
	1	67060	0.0000004	0.0045366
	2	182840	0.0000001	0.0016639
	3	127100	0.0000002	0.0023936
	4	165800	0.0000002	0.0018349
	5	150010	0.0000002	0.002028
1000	0	157140	0.0000002	0.001936
	1	93879	0.0000003	0.0032406
	2	418880	0.0000001	0.000726286
	3	454520	0.0000001	0.000669336
	4	533120	4.87695E-08	0.000570653
	5	572020	4.5453E-08	0.000531846
3000	0	2522100	1.03089E-08	0.0001206
	1	1940800	1.33965E-08	0.0001568
	2	11099441	2.34246E-09	2.74092E-05
	3	16807836	1.5469E-09	1.81003E-05
	4	15547113	1.67234E-09	1.95681E-05
	5	16214717	1.60348E-09	1.87624E-05
5000	0	171720	0.0000002	0.0017716
	1	90609	0.0000003	0.0033576
	2	485660	0.0000001	0.000626419
	3	542110	4.79607E-08	0.00056119
	4	970180	2.67992E-08	0.000313578
	5	1079600	2.4083E-08	0.000281796

Tabla 14. V_{corr} obtenidas por R_p, a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000,3000, 5000, y 7000 RPM) en función del tiempo de la prueba 2.

Velocidad (RPM)	Tiempo (dias)	RP (Ω.cm²)	icorr (A/cm²)	Vcorr (mm/año)
0	0	127570	0.0000002	0.0023848
	1	66403	0.0000004	0.0045815
	2	184430	0.0000001	0.0016496
	3	134070	0.0000002	0.0022692
	4	148170	0.0000002	0.0020532
	5	157580	0.0000002	0.0019306
1000	0	149240	0.0000002	0.0020385
	1	91720	0.0000003	0.0033169
	2	425760	0.0000001	0.00071455
	3	466826	0.0000001	0.000651692
	4	542768	4.7903E-08	0.00056051
	5	581034	4.4748E-08	0.000523595
3000	0	2923100	8.8947E-09	0.0001041
	1	2113100	1.2304E-08	0.000144
	2	10616287	2.4491E-09	2.86566E-05
	3	16313449	1.5938E-09	1.86488E-05
	4	15532060	1.674E-09	1.9587E-05
	5	16424509	1.583E-09	1.85227E-05
5000	0	155740	0.0000002	0.0019534
	1	68529	0.0000004	0.0044394
	2	483120	0.0000001	0.000629713
	3	557540	4.6633E-08	0.000545659
	4	938760	2.7696E-08	0.000324073
	5	1138800	2.2831E-08	0.000267147

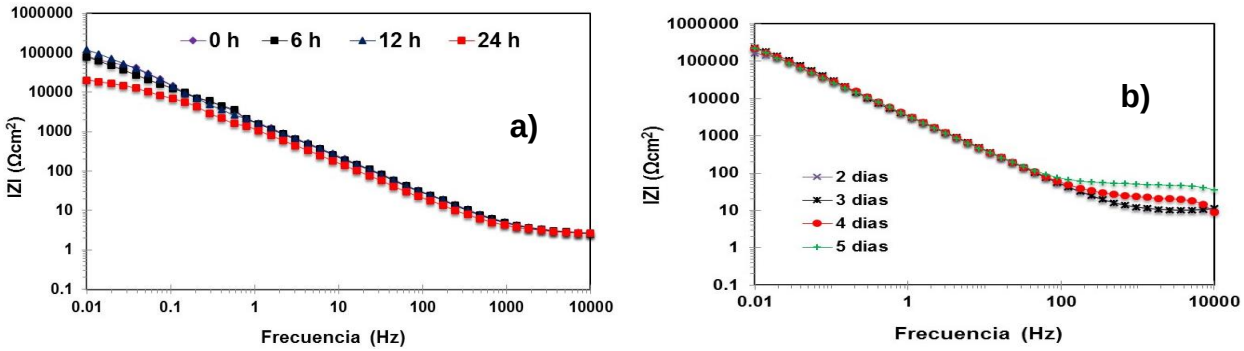


Figura 68. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión.

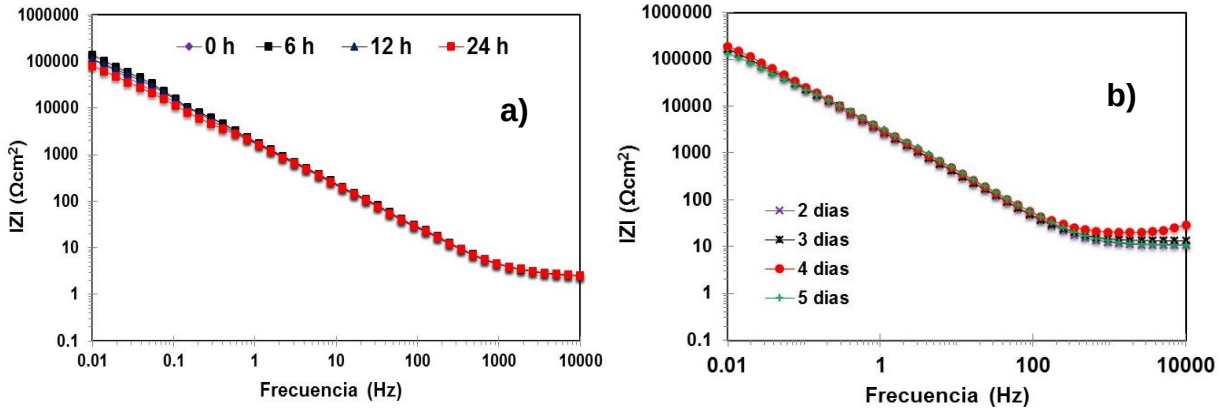


Figura 69. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión.

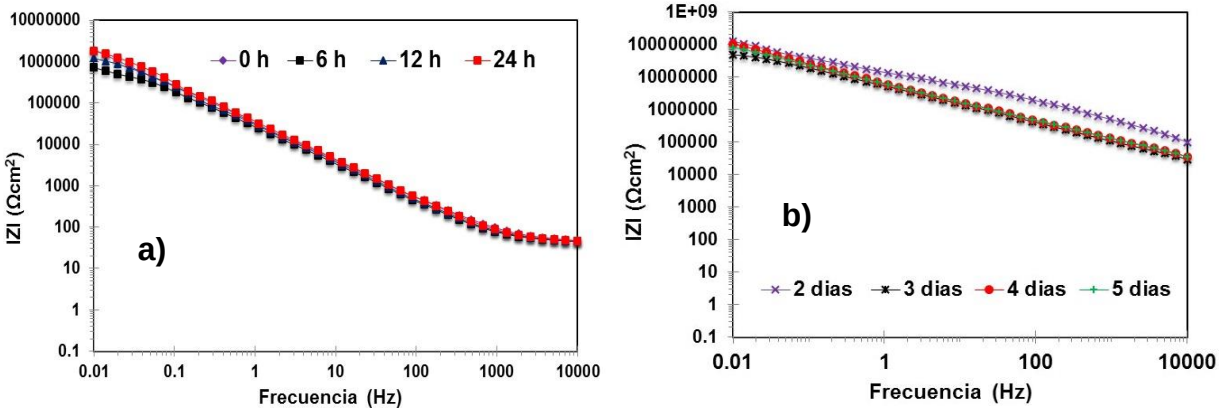


Figura 70. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión.

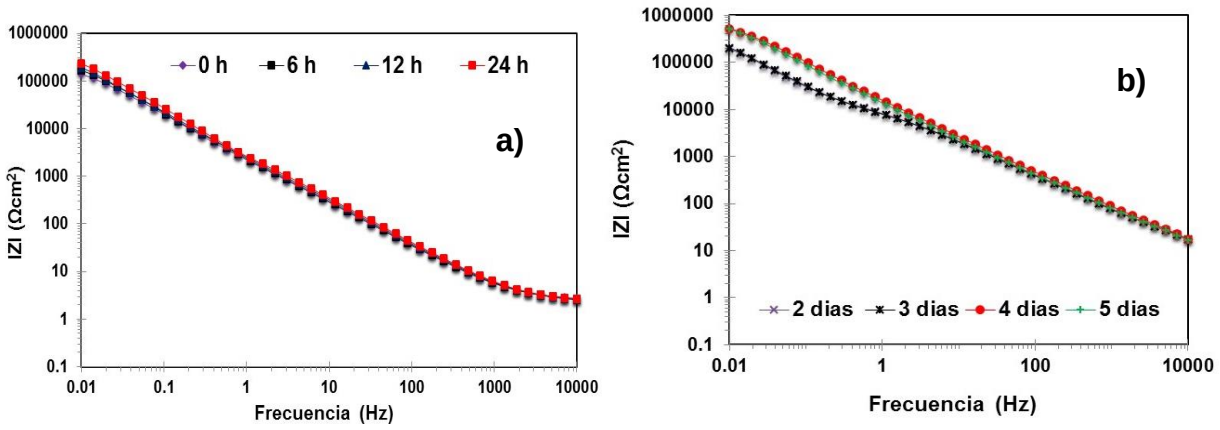


Figura 71. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión.

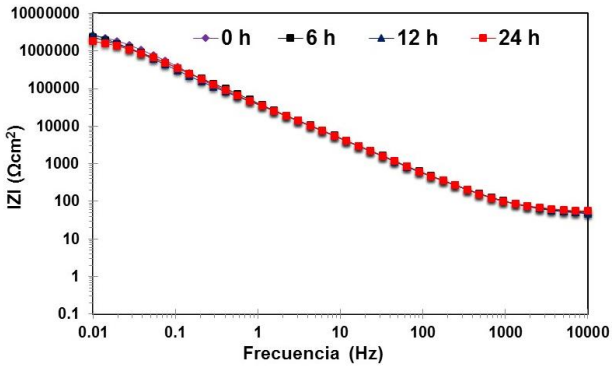


Figura 72. Diagrama de Bode (| Z | vs f) corrida 1, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

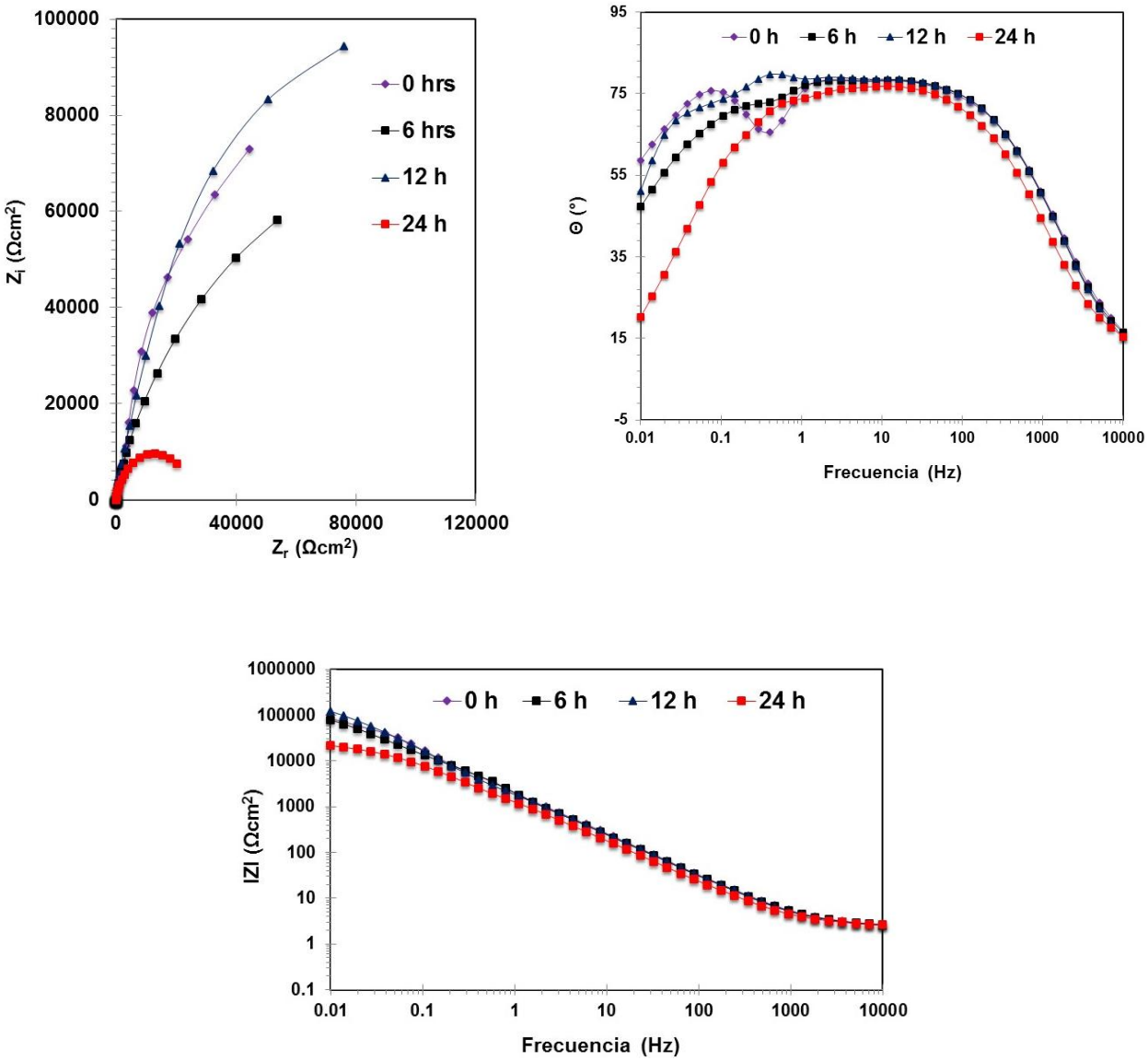


Figura 73. Diagrama de Nyquist y Bode ($|Z|$ vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

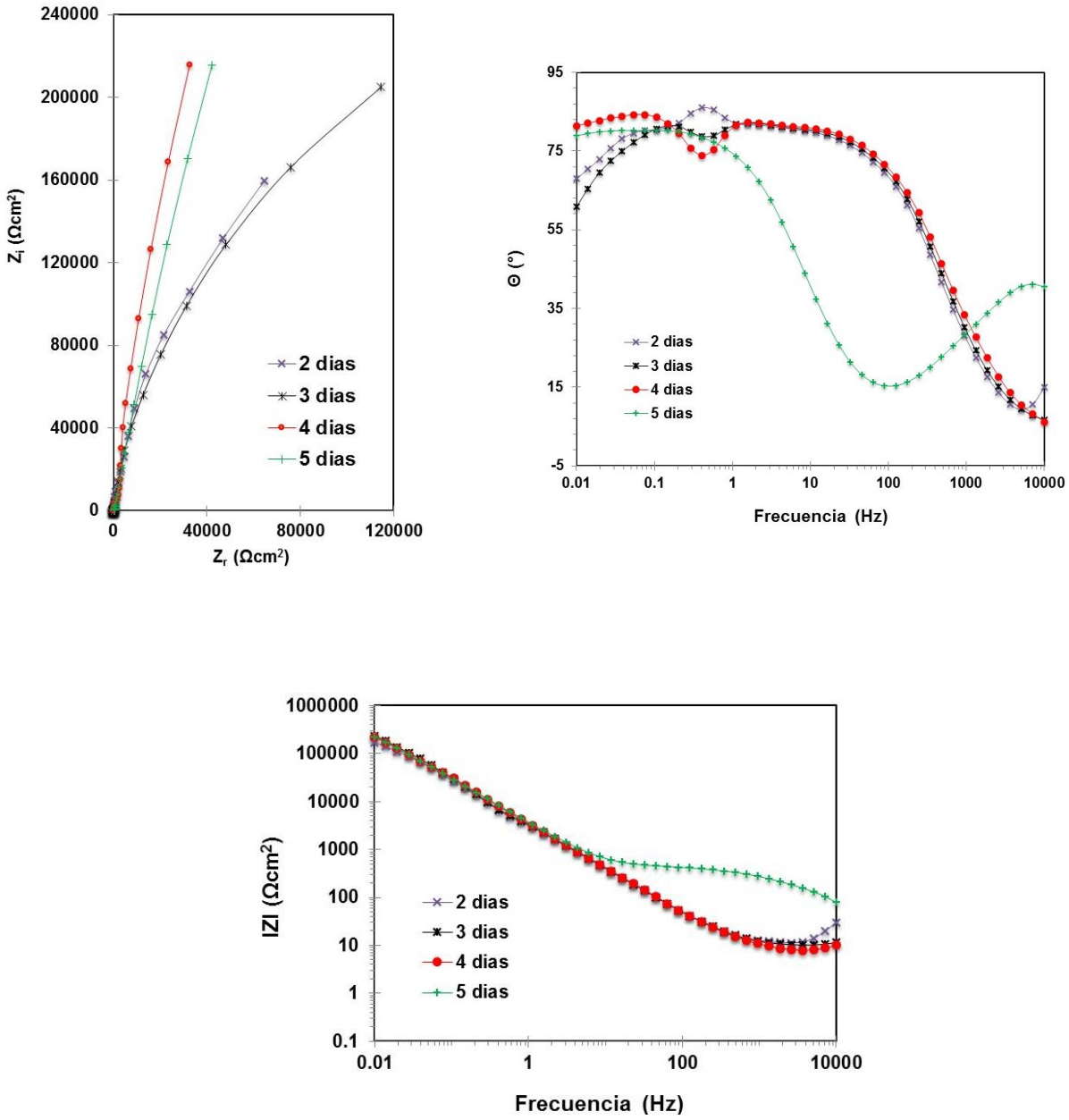


Figura 74. Diagrama de Nyquist y Bode ($|Z|$ vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

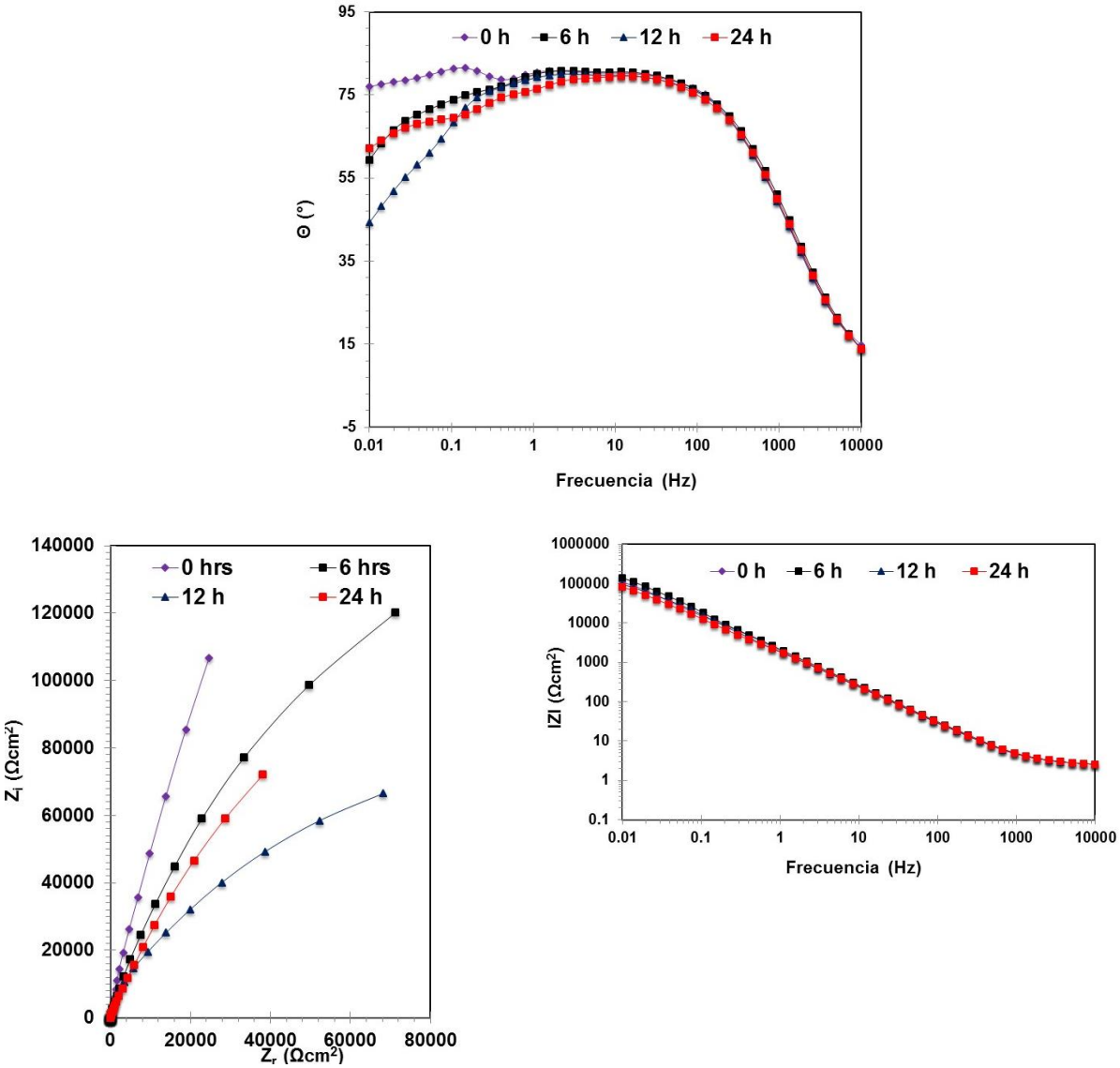


Figura 75. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

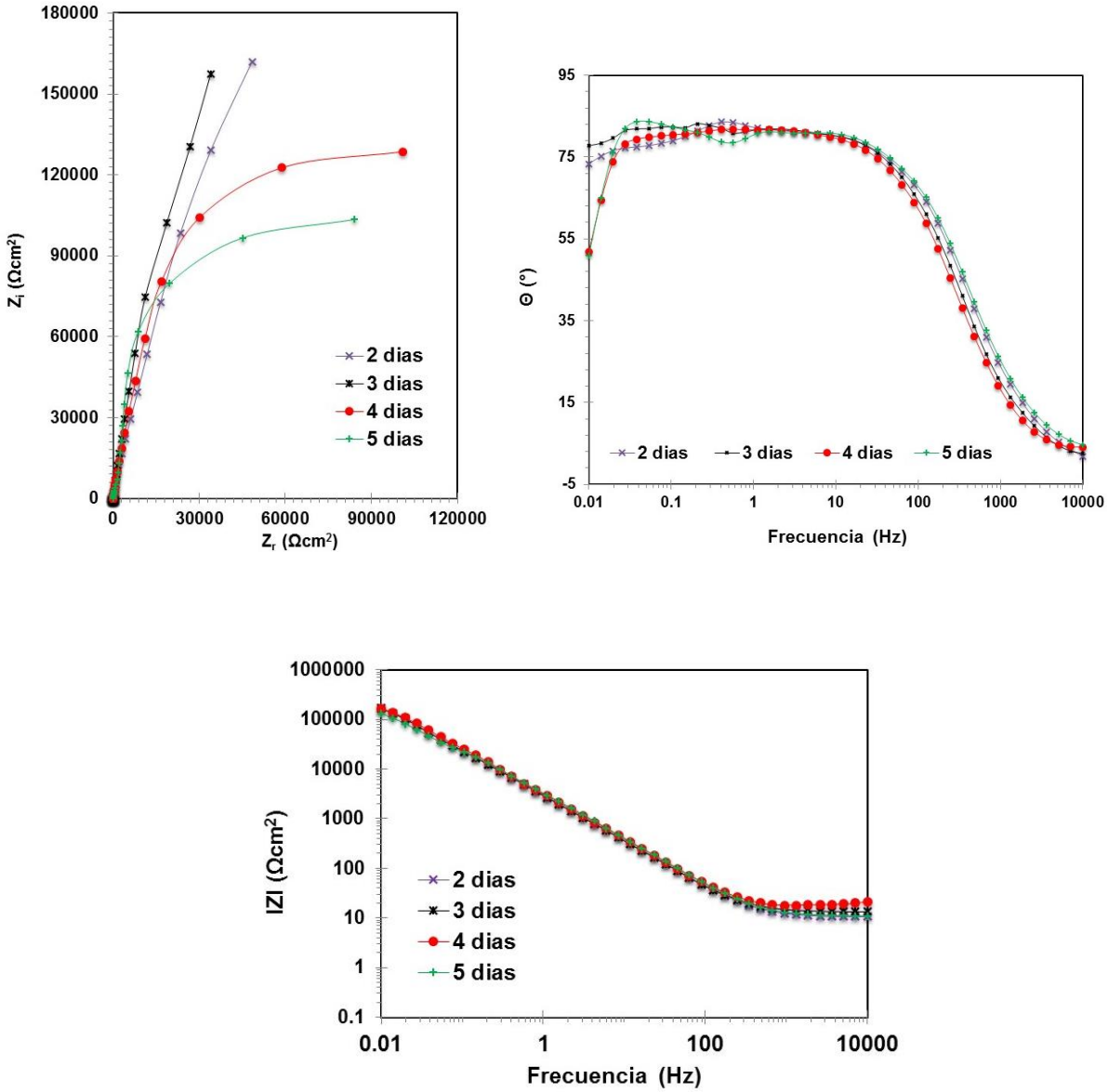


Figura 76. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (1000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

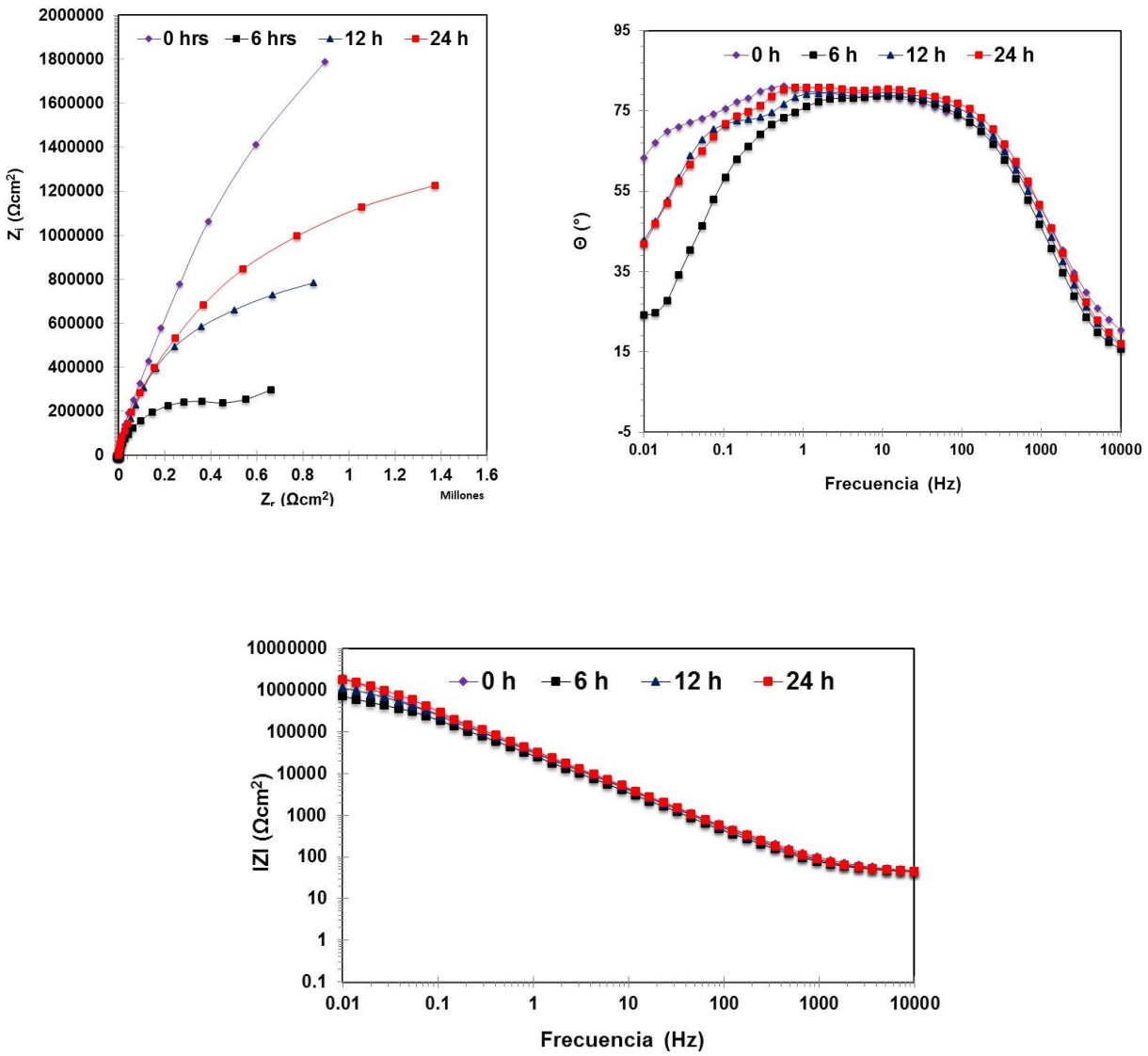


Figura 77. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

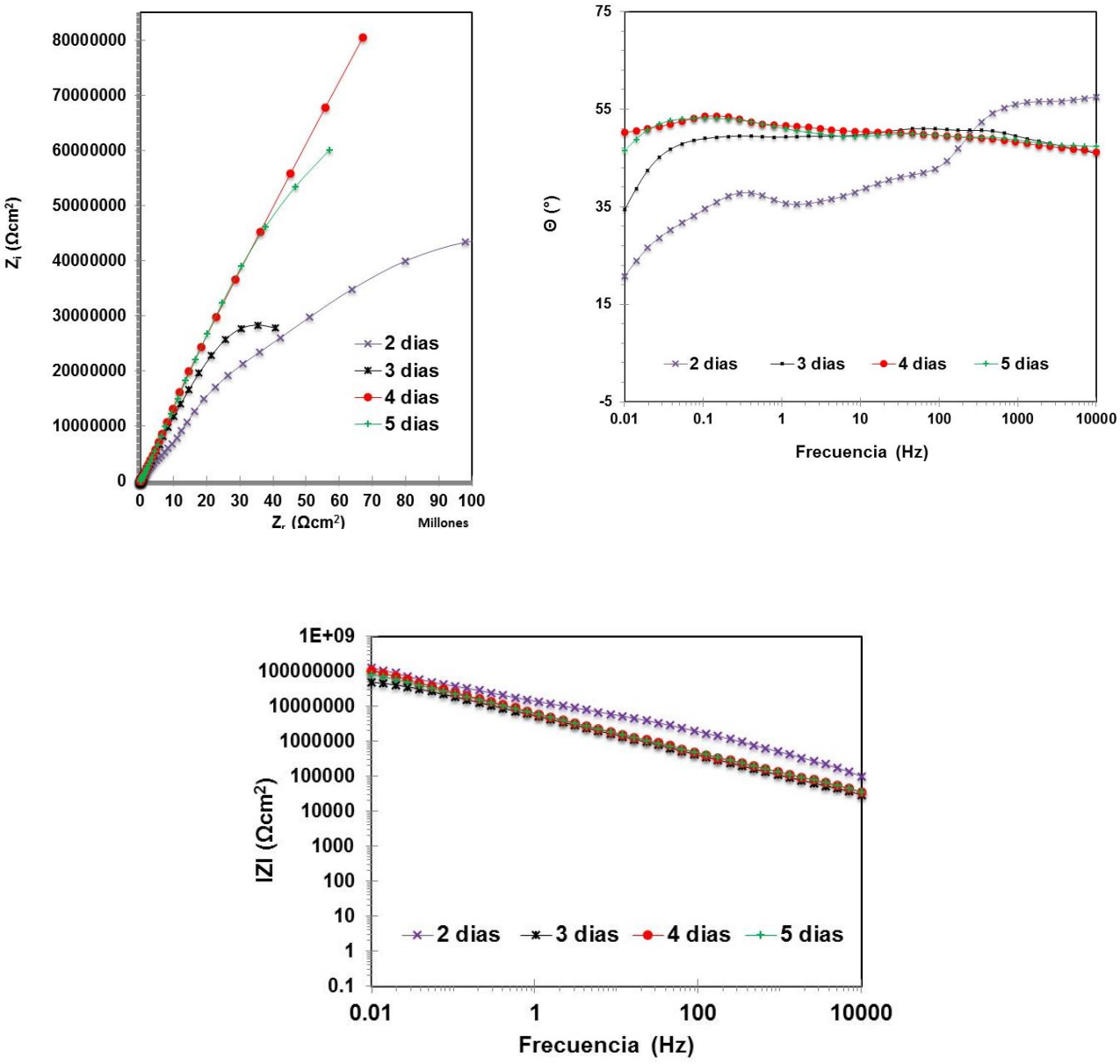


Figura 78. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

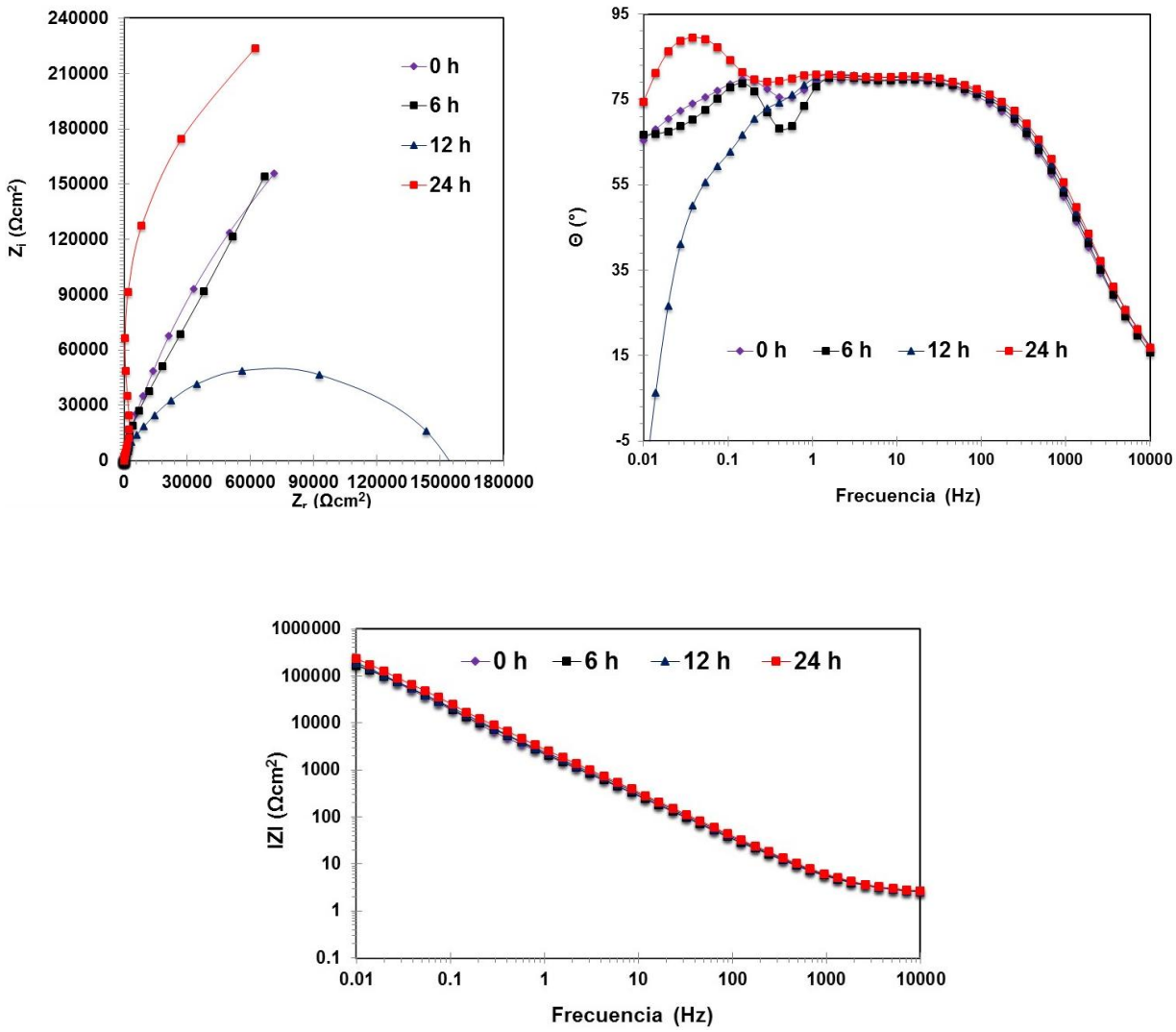


Figura 79. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

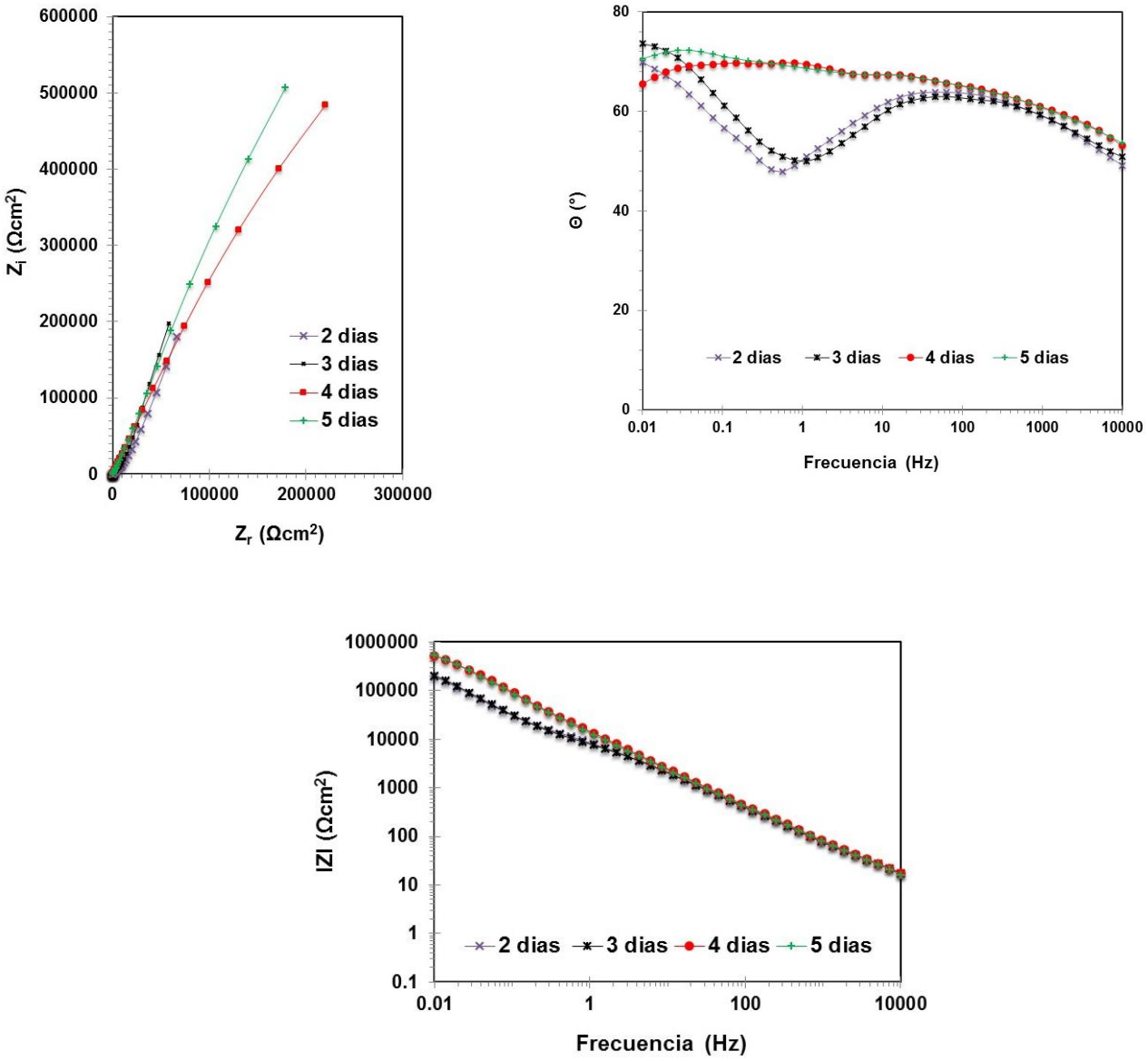


Figura 80. Diagrama de Nyquist y Bode (| Z | vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (2, 3, 4 y 5 días).

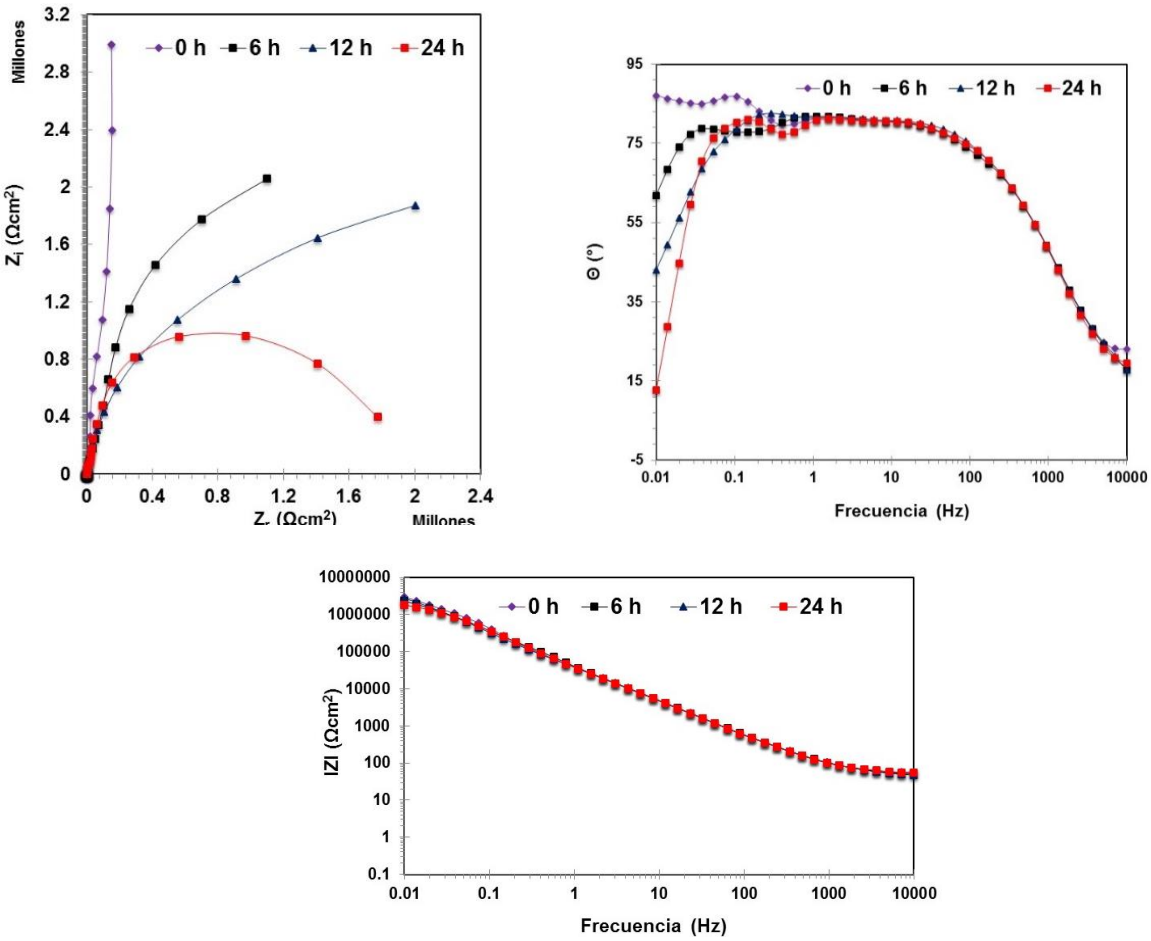


Figura 81. Diagrama de Nyquist y Bode ($|Z|$ vs f) corrida 2, para el Acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones de flujo turbulento (7000 RPM) y a diferentes tiempos de inmersión (0, 6, 12 y 24h).

Tabla 15. V_{corr} del acero súper dúplex inmersa en AM, obtenida por EIE.

V_{corr} mm/año				
Tiempo	**Estático**	**1000 RPM**	**3000 RPM**	**5000 RPM**
0	4.46E-04	1.23E-04	1.81E-05	2.38E-05
6	4.33E-04	3.44E-04	1.71E-04	2.22E-04
12	4.91E-04	1.94E-04	5.40E-05	5.46E-06
24	4.64E-04	1.23E-04	5.02E-05	3.77E-05
48	4.01E-04	1.26E-04	4.74E-05	8.63E-05
72	3.10E-04	2.39E-04	1.53E-06	7.49E-05
96	5.61E-04	3.51E-04	4.65E-07	7.44E-05
120	6.06E-04	2.49E-04	6.36E-07	2.83E-05

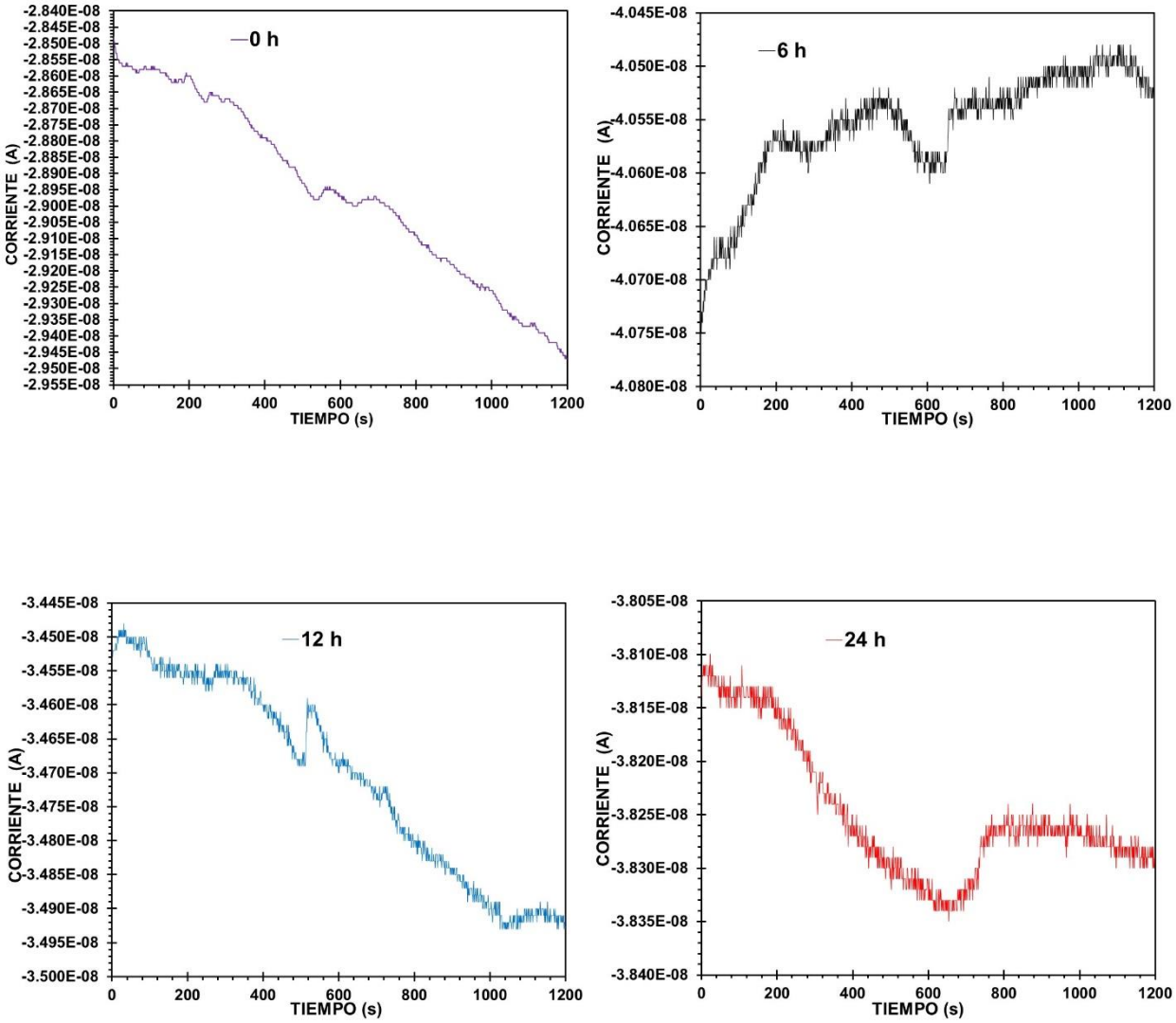


Figura 82. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a), (b), (c) y (d) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones estáticas.

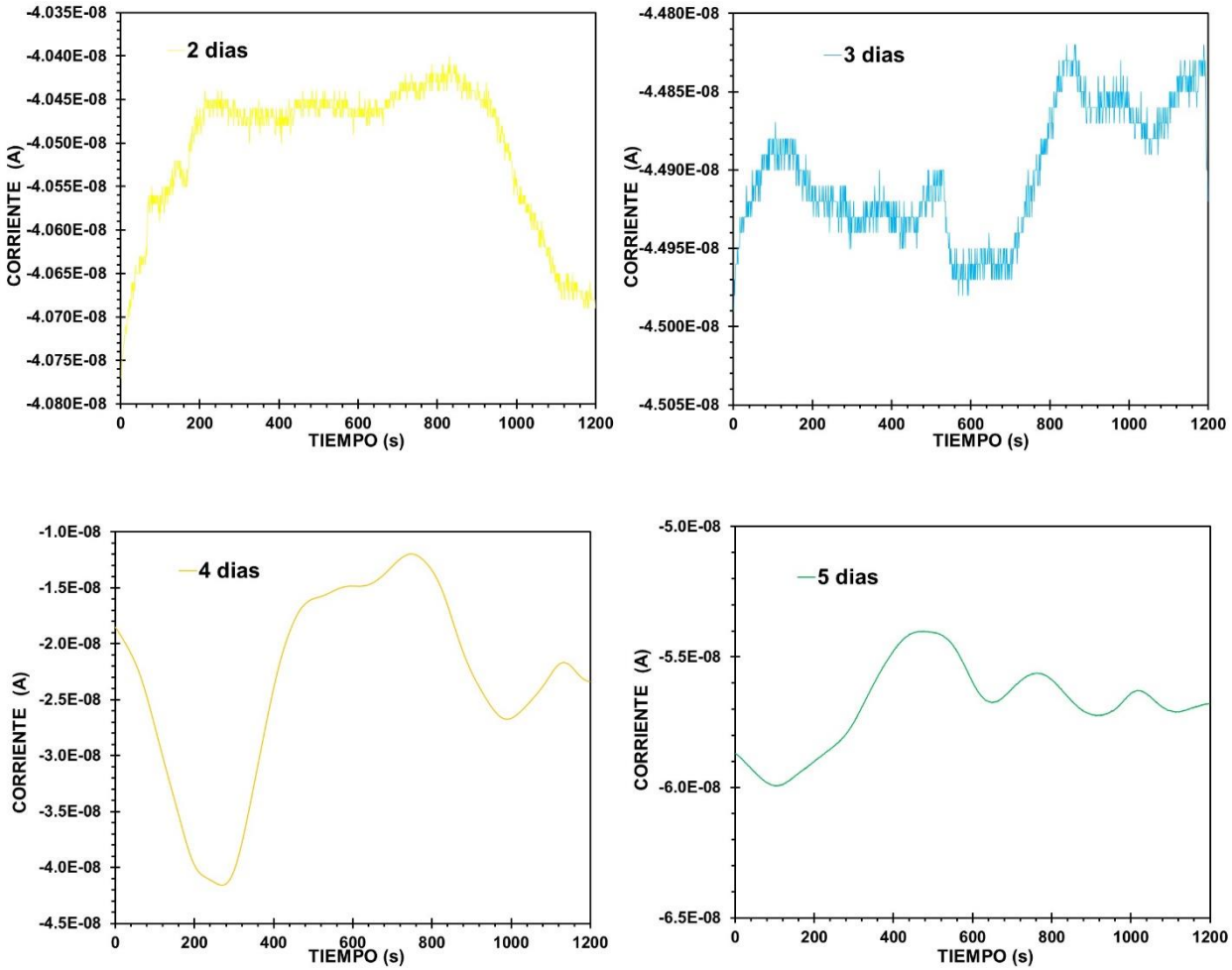


Figura 83. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (e), (f), (g) y (h) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones estáticas.

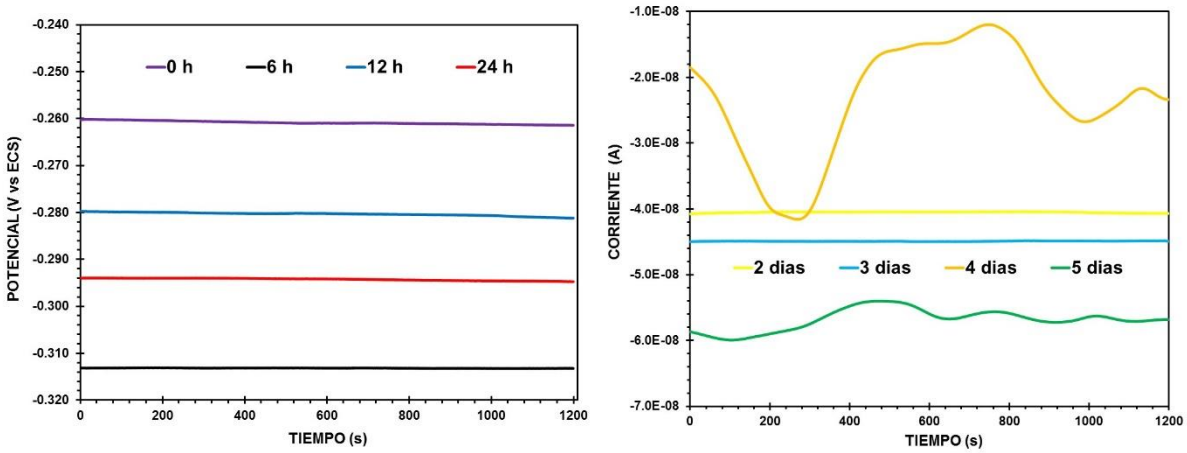


Figura 84. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética a condiciones estáticas.

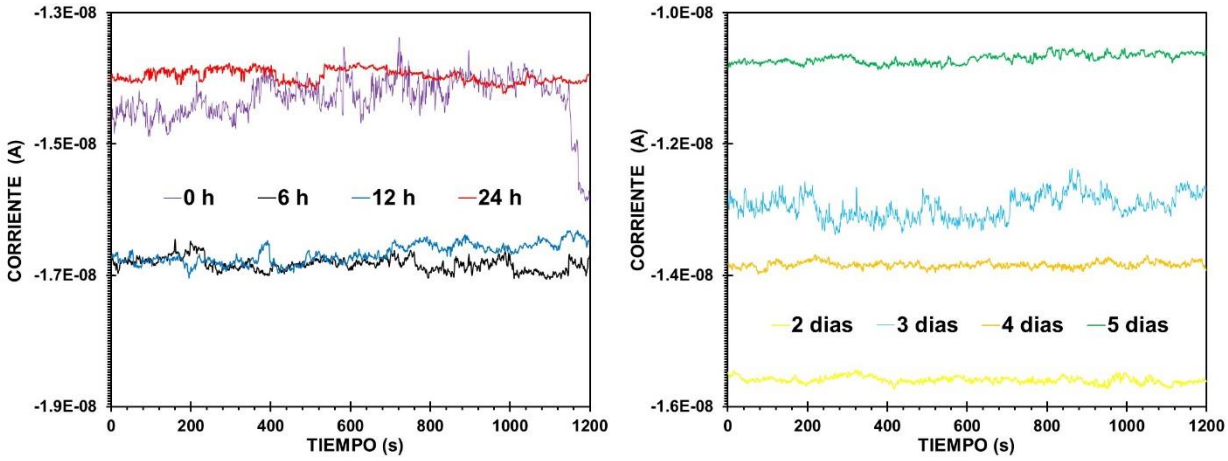


Figura 85. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 5 días, en condiciones de flujo turbulento (1000RPM).

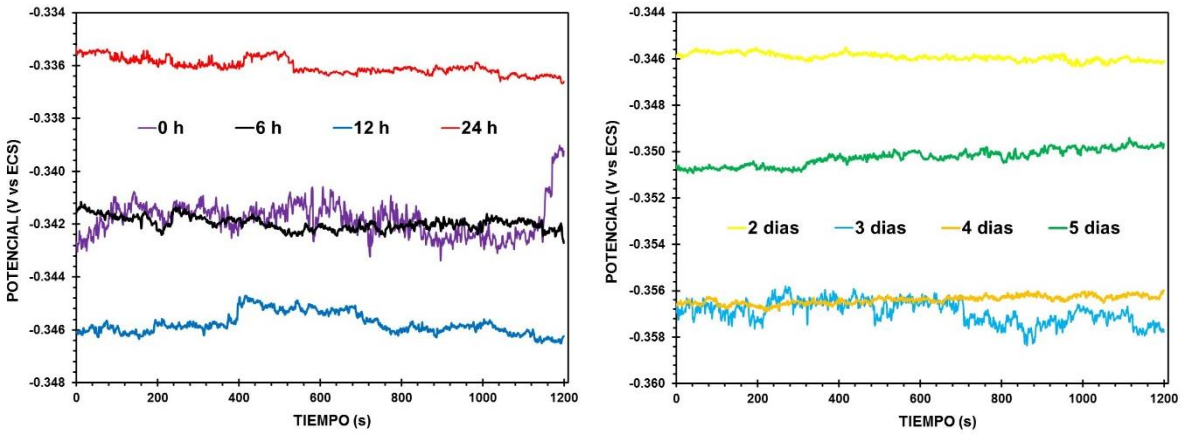


Figura 86. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (1000 RPM).

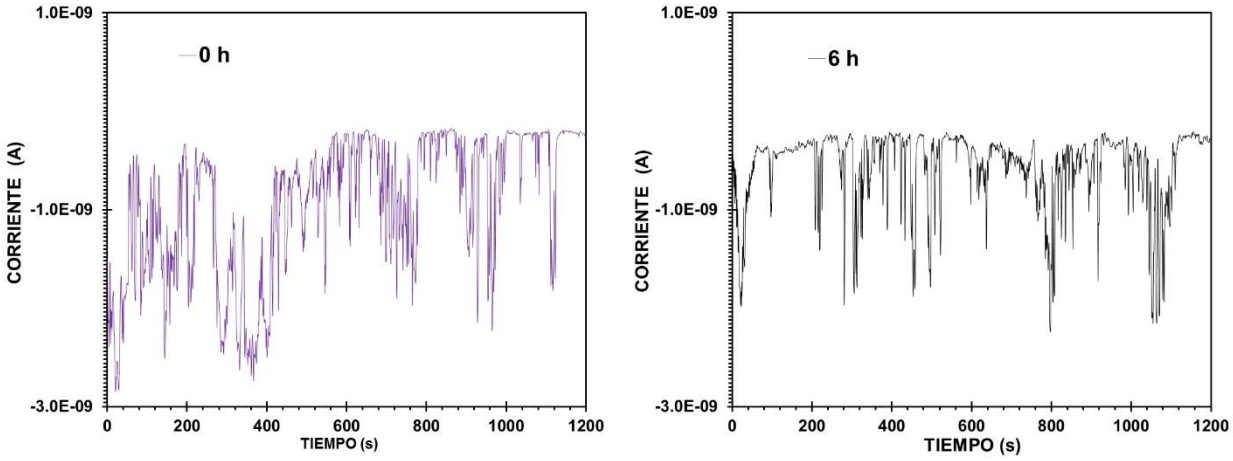


Figura 87. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0 y 6 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM).

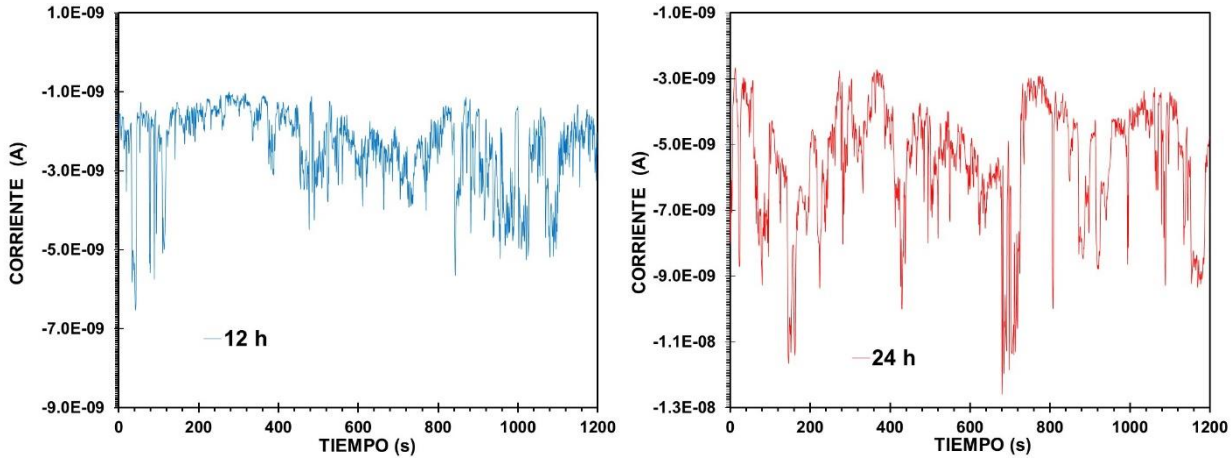


Figura 88. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (3000 RPM).

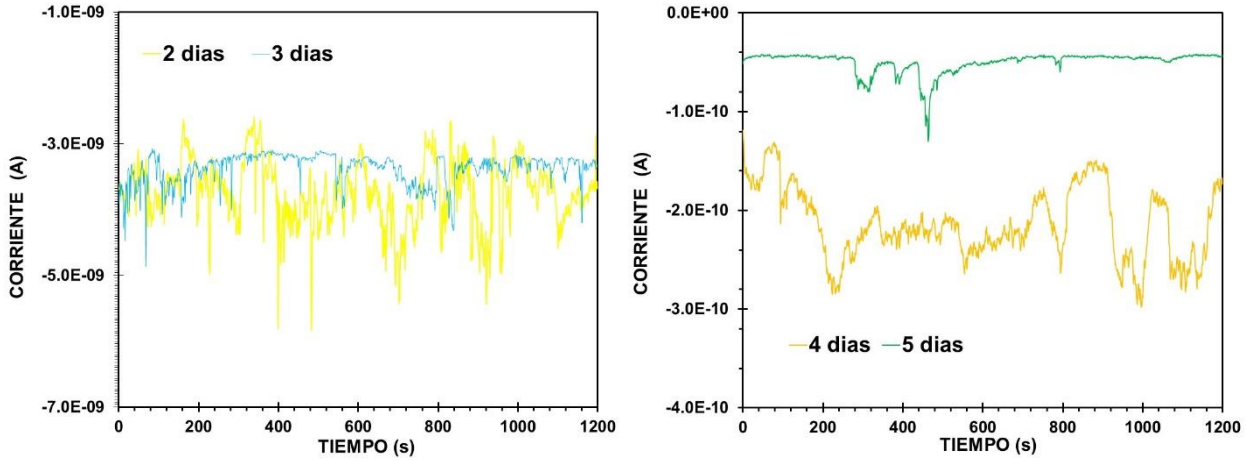


Figura 89. Transientes de corriente del RE con respecto al tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (3000RPM).

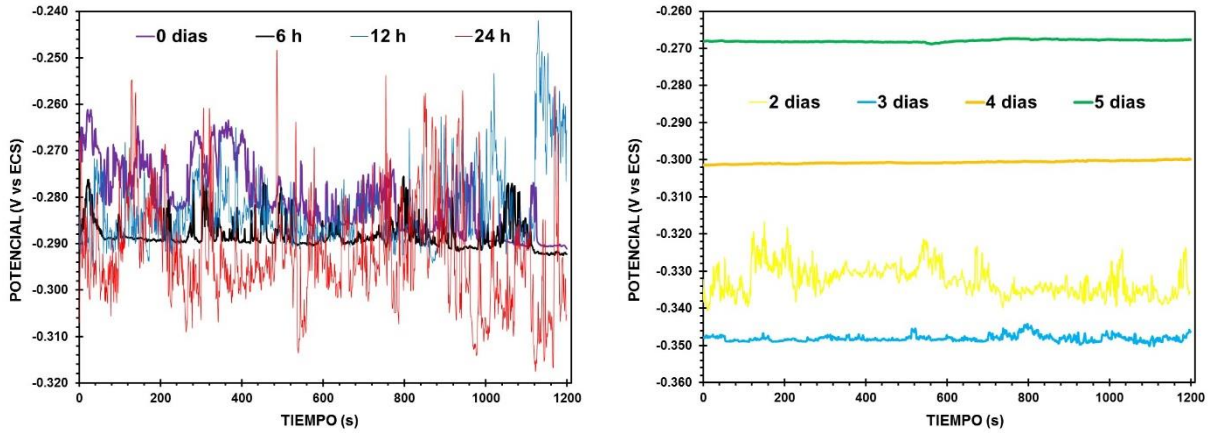


Figura 90. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (3000 RPM).

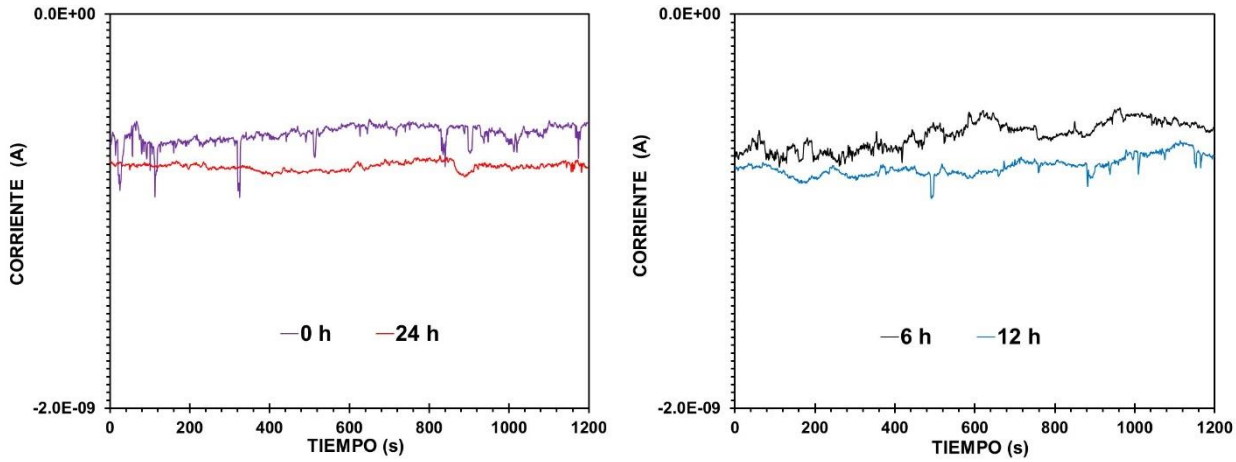


Figura 91. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 0, 6 ,12 y 24 h a condiciones de flujo turbulento (5000 RPM).

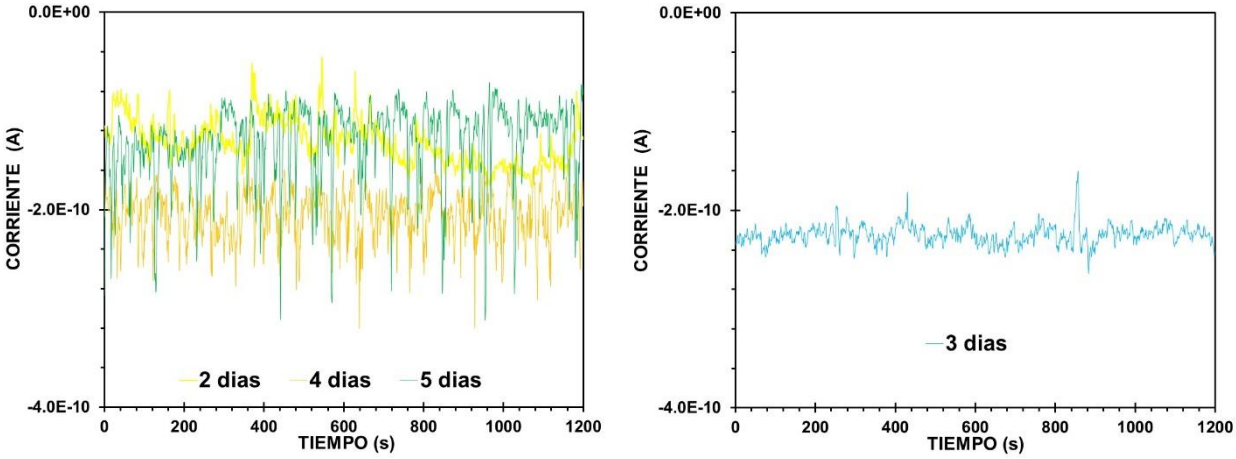


Figura 92. Transientes de corriente del RE en la serie del tiempo (a) y (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética por 2, 3, 4 y 5 días a condiciones de flujo turbulento (5000RPM).

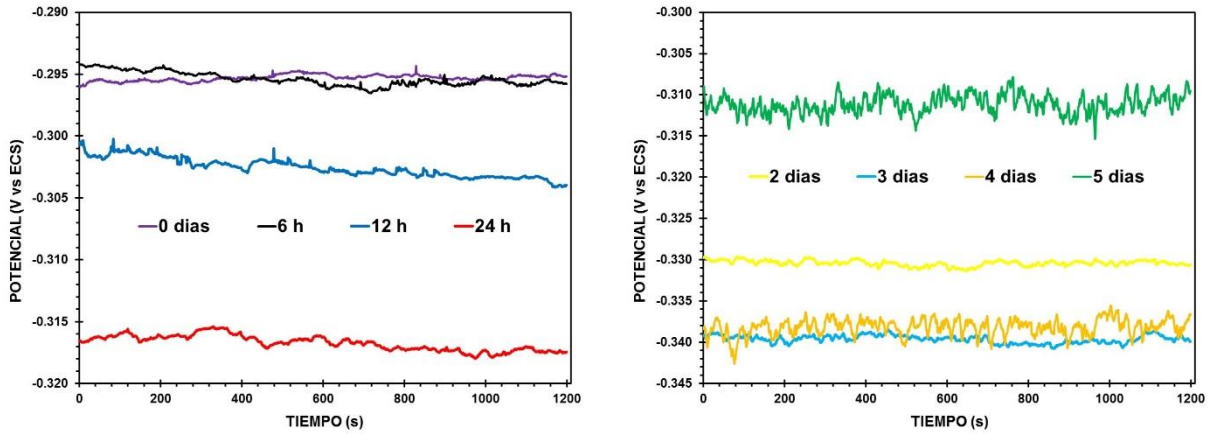


Figura 93. Transientes de potencial del RE en la serie del tiempo por 0, 6, 12 y 24 h (a) y 2, 3, 4 y 5 días (b) del acero súper dúplex inmerso en AM sintética bajo condiciones de flujo (3000 RPM).

Tabla 16. Índice de localización obtenido para cada condición y tiempo de inmersión del acero súper dúplex en AM.

Indice de Localización								
Tiempo de Inmersión (H)								
Velocidad	0	6	12	24	48	72	96	120
estático	0.01	0.001801637	0.00415063	0.00154	0.002	0.000835	0.22	0.06
1000	0.02	0.01	0.02	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01
3000	0.56	0.53	0.43	0.26	0.146	0.04	0.14	0.17
5000	0.09	0.09	0.14	0.06	0.241	0.04	0.14	0.19

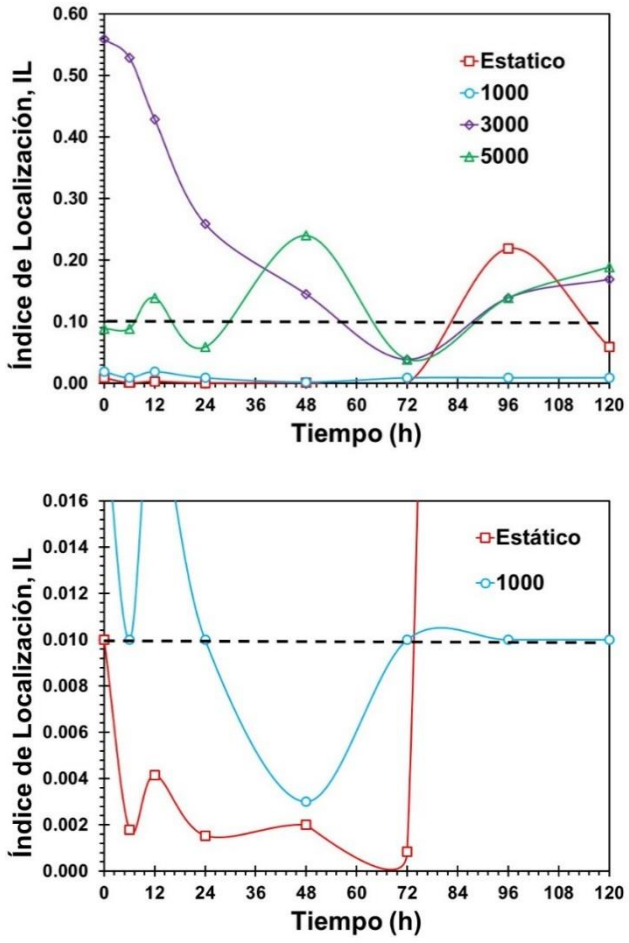


Figura 94. Índice de localización del Acero súper dúplex inmerso en AM correspondientes al seguimiento de 120 h de exposición bajo condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000 y 5000 RPM) (a) y acercamiento de la figura (b).

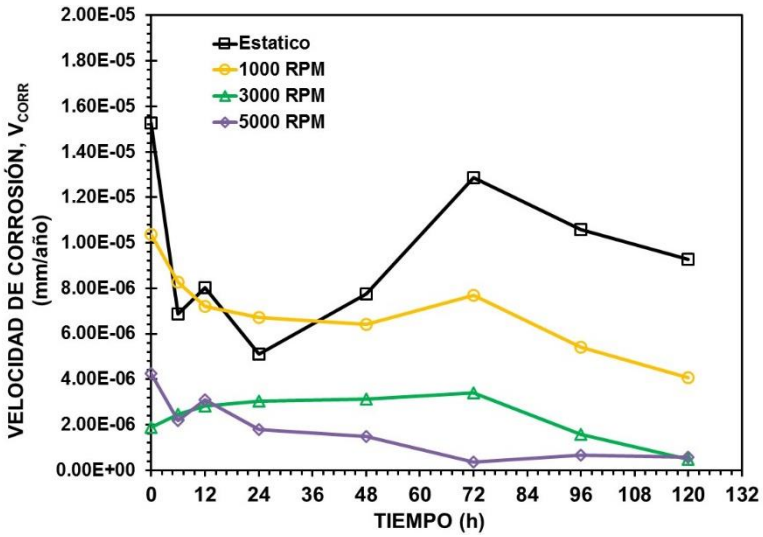


Figura 95 V_{corr} obtenida a partir de Re, en función del tiempo de exposición del acero súper dúplex inmerso en AM a condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000, 3000, 5000 rpm).

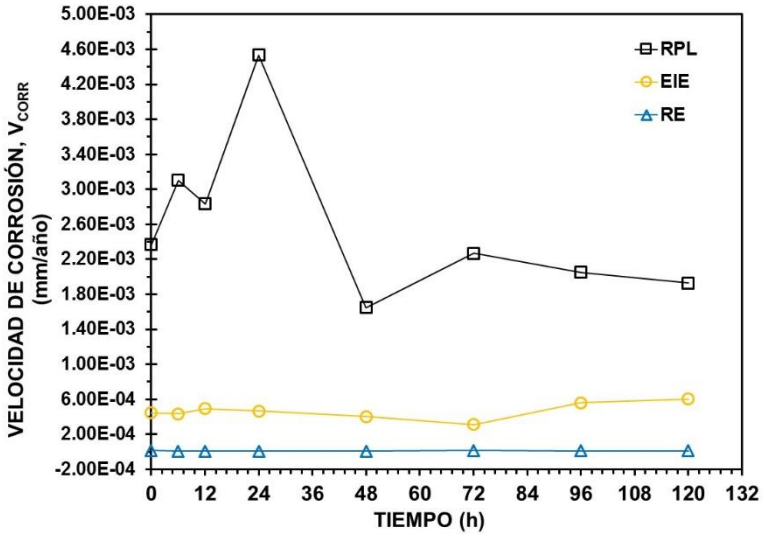


Figura 96. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión a condiciones estáticas.

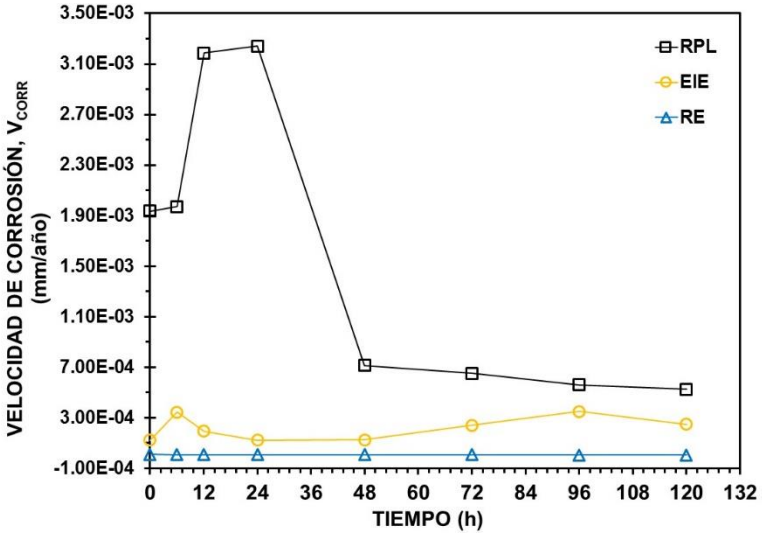


Figura 97. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (1000 RPM).

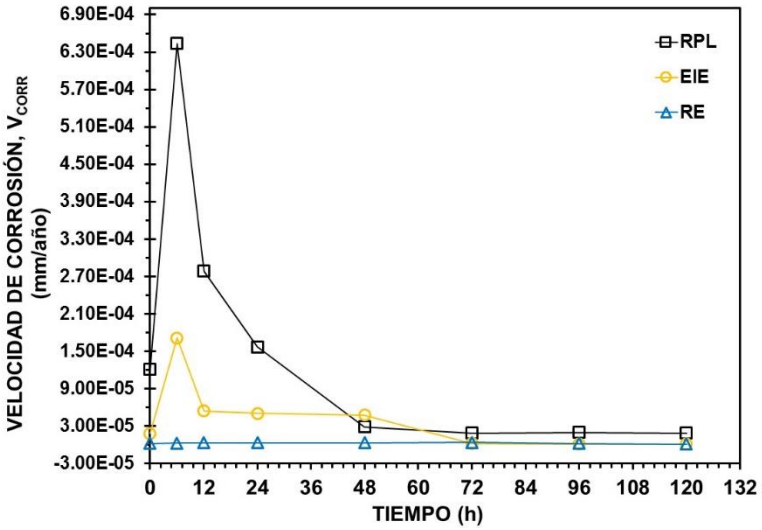


Figura 98. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (3000 RPM).

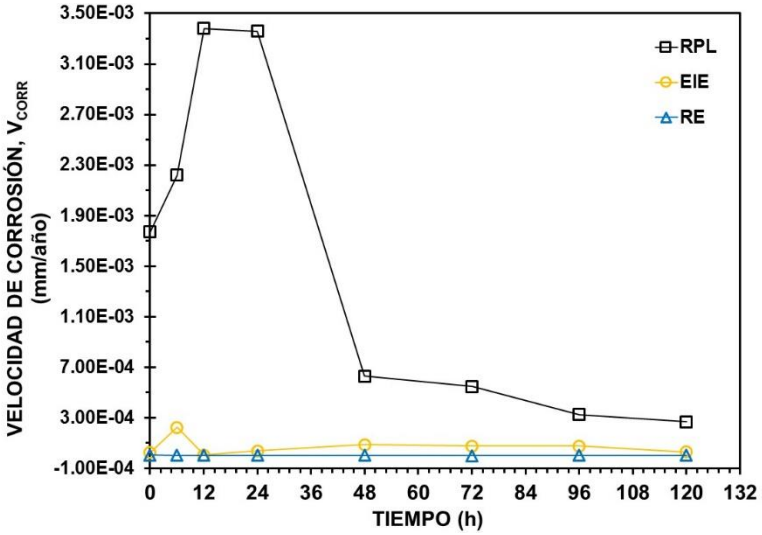


Figura 99. Correlación de las Vcorr obtenidas en las técnicas electroquímicas (Rp), (EIE) y (Re) en función del tiempo de inmersión bajo condiciones de flujo (5000 RPM).

GLOSARIO

Adherencia: Aglutinamiento o unión física de distintos elementos.

Aleación: Elemento constituido por dos o más componentes.

Ánodo: Superficie metálica que sufre el fenómeno de corrosión.

Auto catalítico: Proceso mediante el cual un compuesto induce y controla las reacciones sobre sí mismo.

Cátodo: Superficie metálica la cual se protege de la corrosión.

Convección forzada: Un flujo se obliga a fluir sobre una superficie o en un tubo por medio de medios externos.

Densidad de corriente: Se define como una magnitud vectorial que tiene unidades de corriente eléctrica por unidad de superficie, es decir, intensidad por unidad de área

Difusión: Proceso de movimiento de iones en el espacio en todas direcciones.

Electrodo: Son conexiones del circuito que tiene como objeto actuar como un patrón de medida.

Electrolito: Sustancia que contiene iones y cationes libres, capaz de conducir la corriente eléctrica.

Esfuerzo de corte: Fuerza interna que desarrolla un cuerpo como respuesta a una fuerza cortante y que es tangencial a la superficie sobre la que actúa.

Especies corrosivas: especies que puede destruir o dañar una superficie.

Fases intermetálicas: porción homogénea del sistema metálico al llegar a un punto crítico.

Fluido: sustancia que se deforma continuamente cuando se somete a un escuerzo cortante.

Hidrodinámica: Estudio del movimiento del fluido que son prácticamente incompresibles (como los líquidos, como el agua y los gases a bajas velocidades).

Interfase: Intervalo entre fases en el cual se desarrollan intercambios o se lleva a cabo alguna interacción.

Oxidación: Proceso en el cual el elemento metálico pierde electrones.

Pasividad: Es la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material que lo protege de agentes externos.

Polarización: Modificación de la distribución de carga que ocurre en un material por efecto de un campo eléctrico.

Productos de corrosión: Formación de óxidos o hidróxidos en la superficie metálica.

Reacciones electroquímicas: Reacciones donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas generando electricidad de manera espontánea.

Reducción: Reacción en la cual se reciben los electrones generados por oxidación.