

Evaluación de la corrosión en un sistema O₂-salmuera-acero AISI 102 por medio de la celda de impacto

Darío Yesid Peña B. María Teresa Suárez S.*

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Resumen

La corrosión se afecta por el flujo de fluidos de una manera diferente para cada sistema metal-solución. Para el estudio de este fenómeno existe una serie de equipos de laboratorio que permiten simular las condiciones de campo mediante el uso de correlaciones que predicen los valores del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte. Sin embargo, estas correlaciones no han sido validadas para todos los sistemas y no se encuentran expresiones que permitan describir la velocidad de corrosión en función de dichos parámetros.

La técnica de corriente límite se usó para determinar los valores de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared, los cuales se compararon con aquellos predichos por las correlaciones para la geometría de la celda de impacto; además, se obtuvieron las velocidades de corrosión para cada una de las condiciones evaluadas. El mecanismo de corrosión presente fue un control mixto, donde la reacción de corrosión se encuentra parcialmente controlada por la transferencia de masa y carga, lo que llevó a que no todas las correlaciones se ajustaran a los datos experimentales. Finalmente, con las principales variables respuesta electroquímicas se obtuvo una relación matemática entre la velocidad de corrosión y las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa.

----- *Palabras clave:* transferencia de masa, esfuerzo de corte en la pared, celda de impacto, corriente límite electroquímica.

* Autor de correspondencia: teléfono +57+632 04 71, correo electrónico: dypena@uis.edu.co (D. Y. Peña.)

Corrosion evaluation of oxygen-brine-steel 1020 system by impingement cell

Abstract

Corrosion is affected in different ways by the flowing fluids depending on solution-metal interface. To study these phenomena, there are some equipments in laboratory which allow to simulate field conditions by using correlations that can predict mass transfer and shear stress coefficients. However, these correlations have not been validated for all systems and there are no expressions to describe corrosion rates as a function of such parameters. The limit current technique was used to determine the mass transfer and shear stress on the wall, which were compared to those predicted by correlations for an impingement cell; besides, the corrosion rates for different experimental conditions were evaluated. The corrosion mechanism was found to be controlled partially by charge and mass transfer, so not all correlations fitted experimental data. Finally, from the main electrochemical variables, a mathematical correlation of corrosion rate, hydrodynamic variables and mass transfer was obtained.

----- *Key words:* Mass transfer, shear stress on the wall, impingement cell, electrochemical limit current.

Introducción

En la bibliografía se han propuesto correlaciones específicas de los fenómenos de transferencia de masa y momento para estudios de corrosión basados en diferentes geometrías de celdas electroquímicas, que han sido deducidas independientemente del fenómeno de corrosión, pero se han venido usando para obtener un conocimiento más claro sobre sus mecanismos. Diversos autores han desarrollado estudios de la velocidad de corrosión en función de la velocidad del fluido para diferentes materiales expuestos a sistemas acuosos en presencia de oxígeno, pero en la mayoría de casos en flujos a través de tuberías. Con base en lo anteriormente mencionado se ha observado que se puede proponer una correlación que permita medir la velocidad de corrosión en función de variables como la transferencia de masa y el esfuerzo de corte, basados en datos experimentales obtenidos para un sistema de una fase líquida acuosa al 3% de NaCl saturado con aire, en un electrodo de acero al carbono expuesto en diferentes geometrías de celdas electroquímicas como las celdas de impacto y electrodos ensamblados en circuitos hidrodinámicos.

Los fenómenos de corrosión se han estudiado en el laboratorio con un grado de acercamiento mayor a las condiciones reales de campo. Debido a que el fenómeno de la corrosión está basado en reacciones electroquímicas, los primeros diseños de equipos de laboratorio fueron creados para hacer seguimiento de este tipo de reacciones sin tener en cuenta otras variables como la velocidad del fluido. Además, los estudios de laboratorio tuvieron grandes limitaciones para el estudio de los problemas de corrosión en campo. Las limitaciones fueron principalmente de dos tipos; primero, las celdas electroquímicas fueron diseñadas para trabajar en condiciones estáticas, las cuales no simulaban las condiciones reales del fluido en el campo y, segundo, la utilización de la fase acuosa como único componente del fluido presente en el sistema, dejando de lado el efecto que pueden tener otras fases en los fenómenos de corrosión.

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

La velocidad del fluido fue usada como el parámetro primario para comparación de los resultados de ensayos de laboratorio con las aplicaciones en campo, pero este concepto empezó a cambiar a partir de los años 70. Los primeros datos que mostraban relación entre el parámetro hidrodinámico de esfuerzo de corte en la pared (τ_w) con la corrosión fueron publicados por Efirid en 1977 para aleaciones de cobre en agua de mar. Se entiende ahora que el flujo de fluidos debe ser expresado en términos generales relacionados con parámetros comunes a todos los sistemas hidrodinámicos que permiten la aplicación de los datos de ensayo de laboratorio a las operaciones de campo.

Estos parámetros son calculados de ecuaciones empíricas desarrolladas para caracterizar el flujo de fluidos. Como un resultado de estas consideraciones, la determinación experimental de los efectos del flujo de fluido en la corrosión involucran el cálculo de uno o más parámetros los cuales incluyen esfuerzo de corte en la pared (τ_w), número de Reynolds (Re), número de Sherwood (Sh) y coeficiente de transferencia de masa (K). Los ensayos de corrosión de laboratorio son conducidos de una forma que permiten el cálculo hidrodinámico de parámetros independientes tales como K y τ_w .

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

Por otra parte, aprovechando los datos experimentales obtenidos se validaron las correlaciones de transferencia de masa y momento para el

sistema de estudio y se dilucidó un mecanismo de corrosión del acero al carbono expuesto a este medio.

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

Parte experimental

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

antes de salir y producir un fluido estable en la superficie de ensayo.

La celda incide en el centro de la superficie plana de la muestra de ensayo, la cual consistió de dos anillos concéntricos de 0,5 cm de espesor separados una distancia de 0,2 cm, los cuales estaban empotrados en un porta-electrodo construido en teflón.

El electrodo de trabajo consistió en un anillo maquinado en acero al carbono AISI 1020 y el electrodo auxiliar en acero inoxidable 316. El electrodo de trabajo se ubicó en la región B (pared del jet), en las posiciones radiales $r/r_o = 2$ y $r/r_o = 3$. Este arreglo resultó en áreas expuestas de $0,51 \text{ cm}^2$ para el anillo ubicado en la posición radial $r/r_o = 2$ y $0,67 \text{ cm}^2$ en la posición radial $r/r_o = 3$.

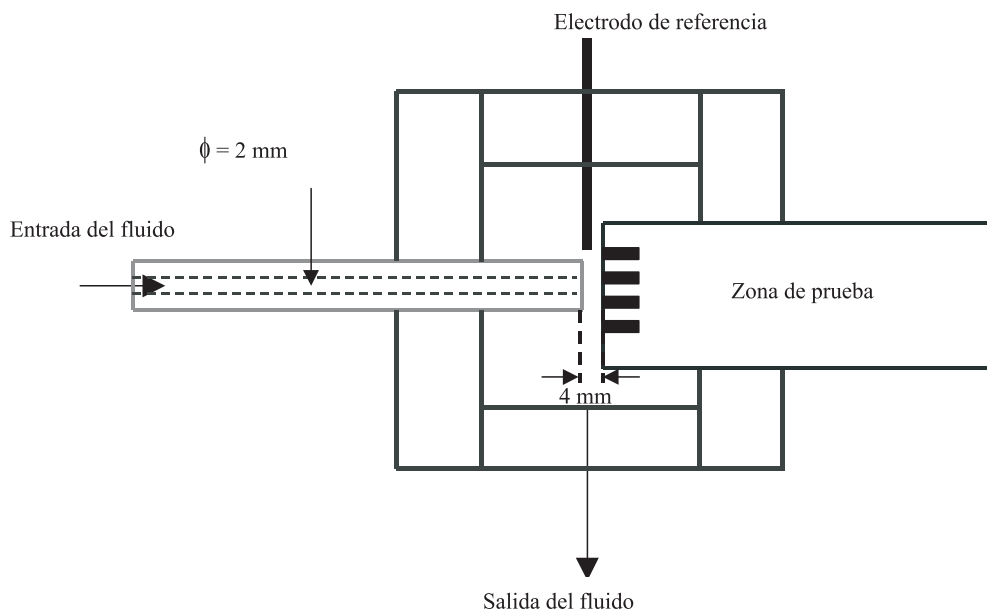


Figura 1 Diagrama de la celda de impacto (jet impingement)

El material de ensayo usado para los experimentos de corrosión fue acero al carbono AISI 1020. Las superficies expuestas de todas las muestras de ensayo se pulieron con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, (lijas 240,

320, 400 y 600), se desengrasaron con etanol y acetona, enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire caliente seco, de acuerdo con la norma ASTM G1 inmediatamente antes de cada prueba.

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

Una vez se preparaba la solución y el material de ensayo, se realizaba el montaje de la celda, se monitoreaba la concentración de oxígeno disuelto y el pH de la solución y se daba inicio a las pruebas electroquímicas. En primer lugar se monitoreó la estabilidad del potencial de corrosión corriendo una prueba de E_{corr} vs. tiempo, esta prueba se realizaba durante el tiempo que fuese necesario hasta que se alcanzara la estabilidad, que fue asumida bajo condiciones en las que el potencial presentaba una variación inferior a 0,2 mV/min. Alcanzada la estabilidad se seguía una rutina de pruebas electroquímicas así: resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal, curva de Tafel.

Resultados

Efecto de la velocidad: En las siguientes curvas de Tafel se muestra el efecto de la velocidad de flujo, y se presenta el efecto de la posición radial (r/r_0), del electrodo de trabajo en el sistema de prueba (figura 2).

Igual que en las curvas de Tafel, en los diagramas de impedancia, además del efecto de la velocidad de flujo, se presenta el efecto de la posición radial del electrodo de trabajo en la celda de impacto (figura 3).

Efecto de la Temperatura: En la figura 4, además de mostrarse el efecto de la temperatura en las curvas de Tafel, también se presenta el efecto de la posición radial (r/r_0) para cada una de las velocidades de flujo en la boquilla de la celda de impacto.

En la figura 5 se muestran los diagramas de Nyquist para las mismas condiciones experimentales.

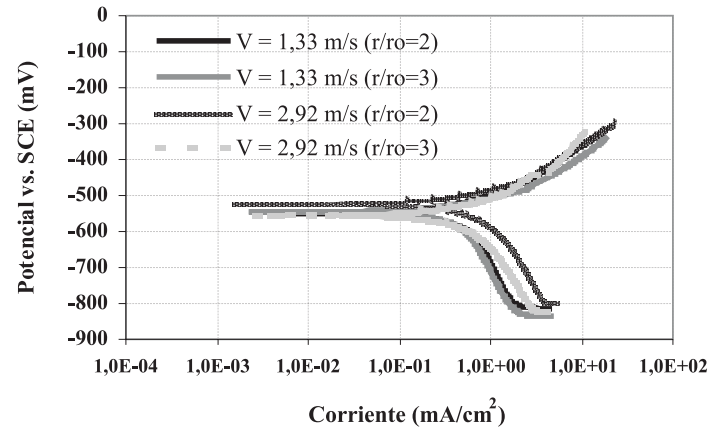
Para el cálculo de la velocidad de corrosión se tienen en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y pendientes anódica y catódica de Tafel. En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros y las respectivas velocidades de corrosión encontradas en la geometría estudiada a las diferentes condiciones de experimentación.

La velocidad de transferencia de masa se puede medir mediante la técnica de corriente de difusión límite electroquímica. En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos para las pruebas en laboratorio.

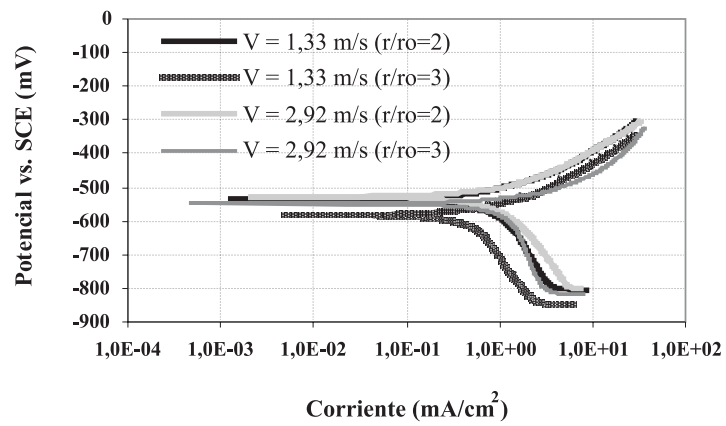
Tabla 1 Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas

T (°C)	V (m/s)	(r/r_0)	V_{corr} mpy
25	1,33	2	430,19
		3	293,54
	2,92	2	487,84
		3	396,84
35	1,33	2	711,49
		3	206,46
	2,92	2	805,76
		3	551,84
45	1,33	2	873,60
		3	796,49
	2,92	2	1.401,24
		3	938,03

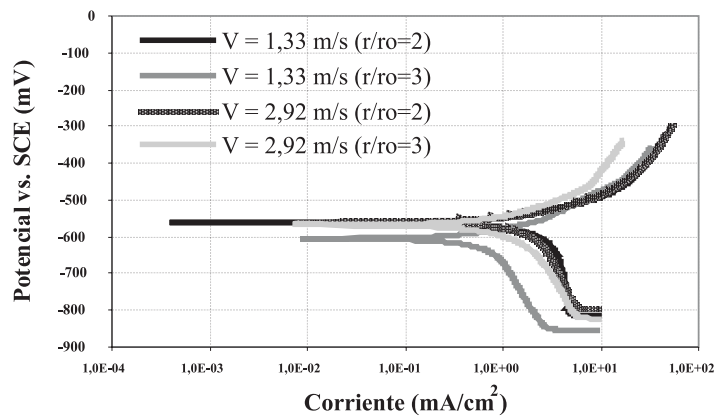
Para reacciones controladas por la transferencia de masa se ha observado que el aumento en la agitación ocasiona el incremento en la densidad de corriente límite, lo que supone aumento en la velocidad de corrosión. Por otra parte, cuando el



(a) T = 25 °C

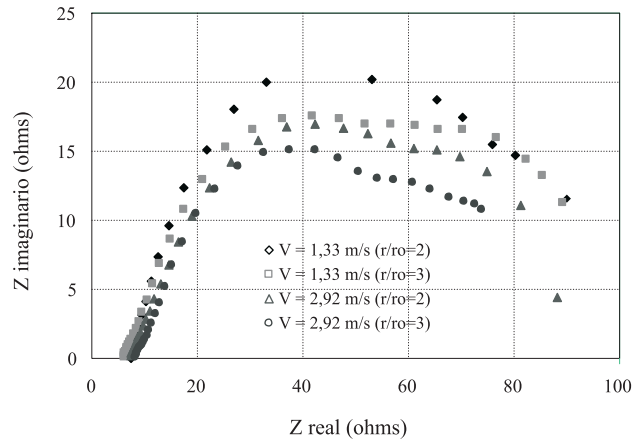


(b) T = 35 °C

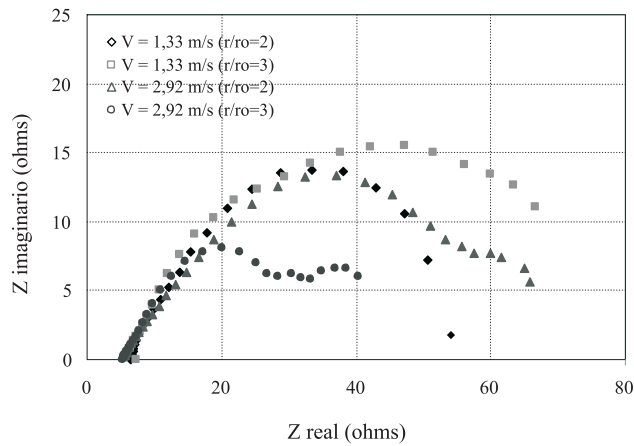


(c) T = 45 °C

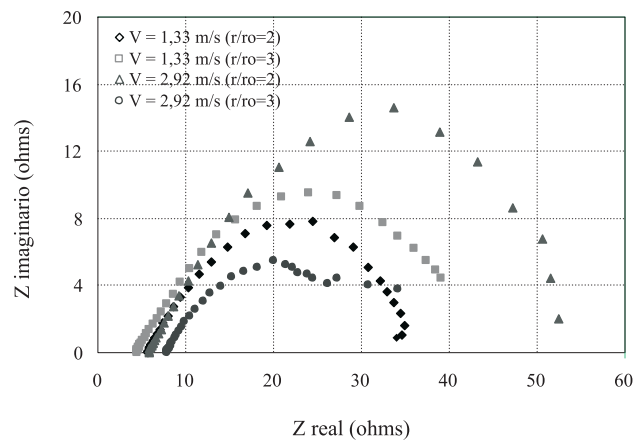
Figura 2 Influencia de la velocidad de flujo y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020 en contacto con solución NaCl al 3%



(a) T = 25 °C

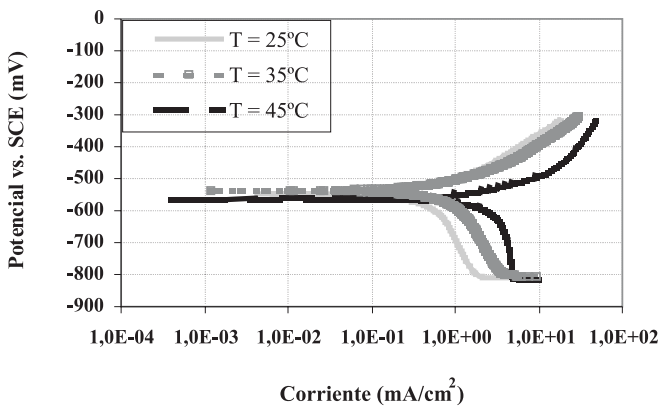


(b) T = 35 °C

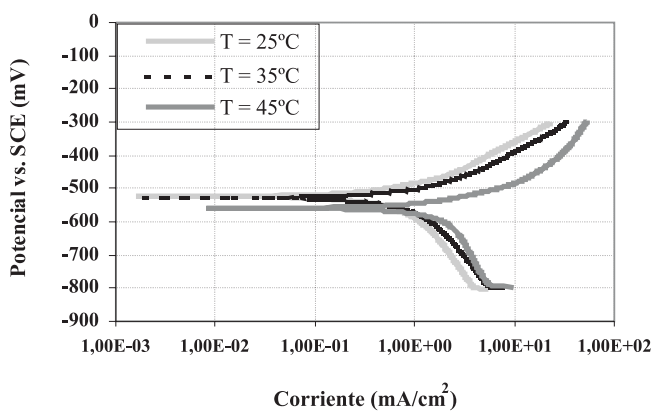


(c) T = 45 °C

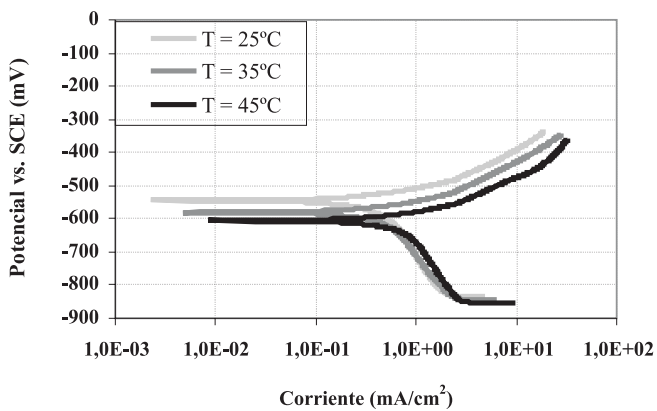
Figura 3 Efecto de la velocidad de flujo y posición radial en el diagrama de Nyquist



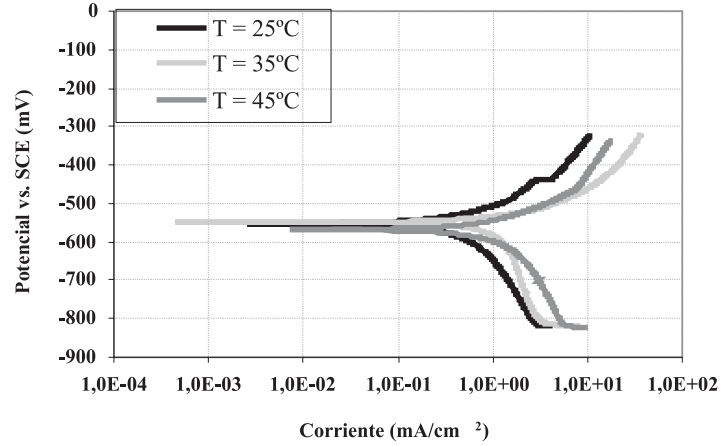
(a) $V = 1,33$ m/s, $r/r_o = 2$



(b) $V = 2,92$ m/s, $r/r_o = 2$

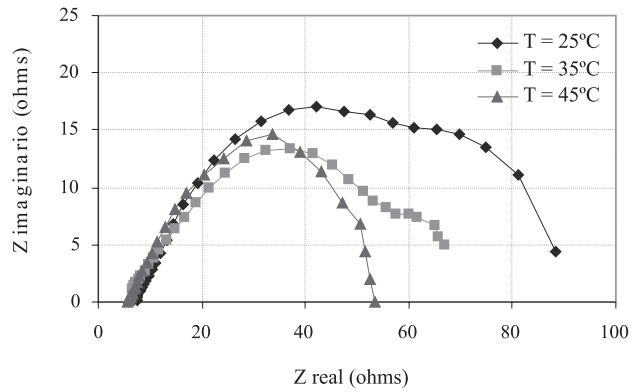


(c) $V = 1,33$ m/s, $r/r_o = 3$

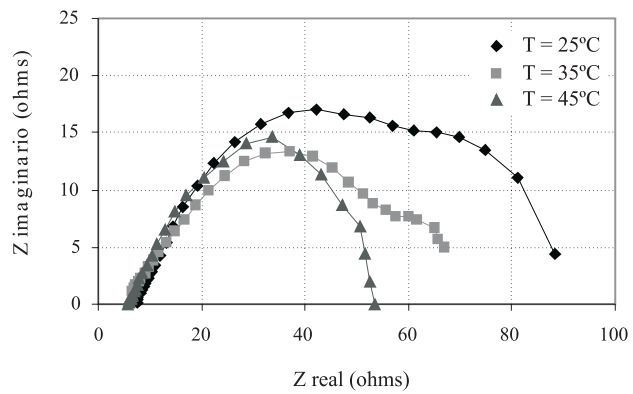


(d) $V = 2,92$ m/s, $r/r_o = 3$

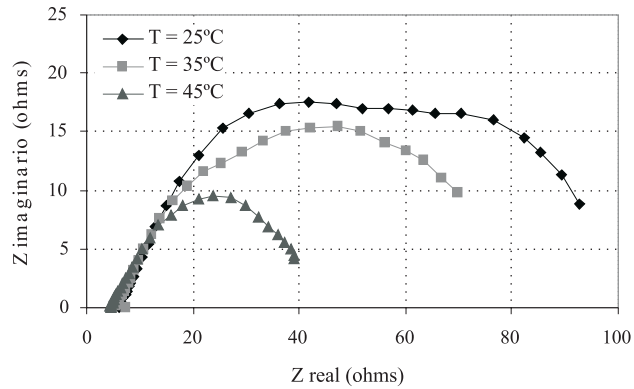
Figura 4 Influencia de la temperatura y posición radial sobre la curva de Tafel del acero 1020



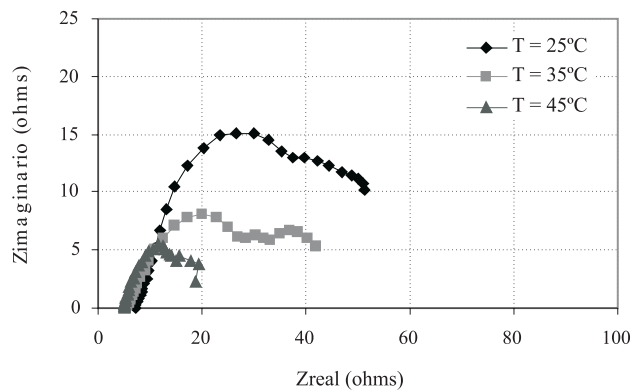
(a) $V = 133$ m/s, $(r/r_o) = 2$



(b) $V = 2,92$ m/s, $r/r_o = 2$



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



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

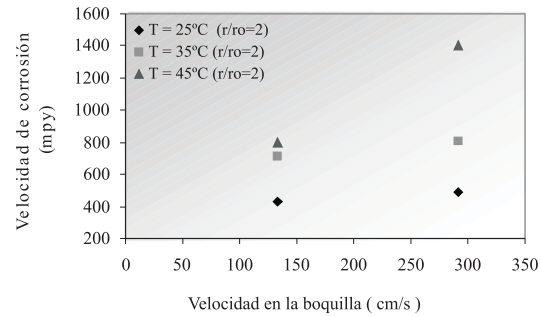
Figura 5 Influencia de la temperatura y posición radial sobre el diagrama de impedancia del acero 1020

proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga, la velocidad de corrosión se hace generalmente independiente de la velocidad de flujo. En condiciones estáticas la velocidad de corrosión fue baja (5-8 m. p. y.), pero cuando el fluido se mantuvo en movimiento los resultados cambiaron considerablemente. Además se debe tener en cuenta la posición radial del electrodo, por lo que de acuerdo con los resultados de la tabla 2, a una posición radial constante, se presenta aumento de la velocidad de corrosión a mayores velocidades de flujo. Sin embargo, en el caso de velocidad constante y aumento de la posición radial el efecto es contrario; por ejemplo, para el caso de velocidad de flujo de 133 cm/s (25 °C), la velocidad de corrosión disminuyó de 430 a 293 m. p. y.

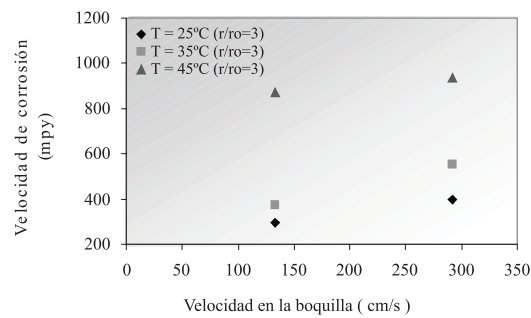
Tabla 2 Corrientes límite obtenidas experimentalmente

T (°C)	V_{JET} (m/S)	(r/ro)	$i_{LÍMITE \text{ Jet}}$ (mA/cm ²)
25	1,33	2	4,00
		3	2,60
	2,92	2	6,80
35	1,33	3	4,00
		2	6,00
	2,92	3	3,20
45	1,33	2	8,00
		3	4,80
	2,92	2	7,00
945	2,92	3	3,60
		2	10,00
		3	8,00

La figura 6 presenta el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el acero al carbono AISI 1020 en la solución de trabajo.



(a) Posición radial, $r/r_o = 2$



(b) Posición radial, $r/r_o = 3$

Figura 6 Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema a diferentes temperaturas

Los resultados obtenidos muestran la influencia que tiene la posición radial en la velocidad de corrosión. A una velocidad de flujo constante la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de la posición radial; esto puede ocurrir debido a que parámetros como la transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared varían con la distancia radial. Cerca del punto de estancamiento la velocidad se incrementa ligeramente con la distancia radial con un valor máximo de aproximadamente la posición $r =$ diámetro de la boquilla. Más allá de este punto, las velocidades de transferencia disminuyen con la distancia, lo cual se puede

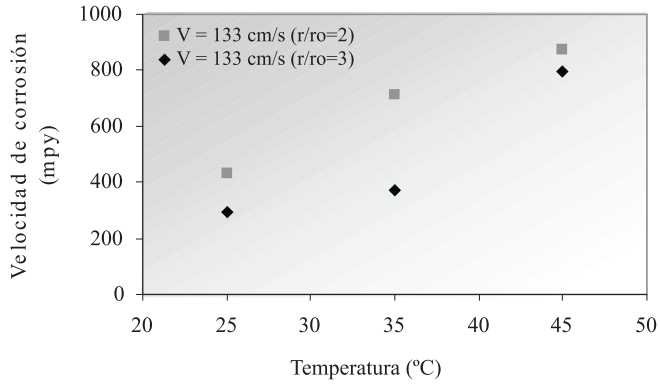
relacionar con los diferentes regímenes de flujo que se desarrollan a lo largo de la superficie del electrodo.

Las películas de productos de oxidación son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a su carácter protector; es decir, aumentará o disminuirá la velocidad de corrosión de un sistema específico, en determinado momento. Para las pruebas sin agitación, se formó una capa de óxido gruesa sobre la superficie metálica, la cual bloquea la difusión del oxígeno, ocasionando velocidades de corrosión bajas, sin embargo al inducir movimiento al fluido, los esfuerzos de corte disminuyen el espesor de la capa generando un aumento en la velocidad de corrosión.

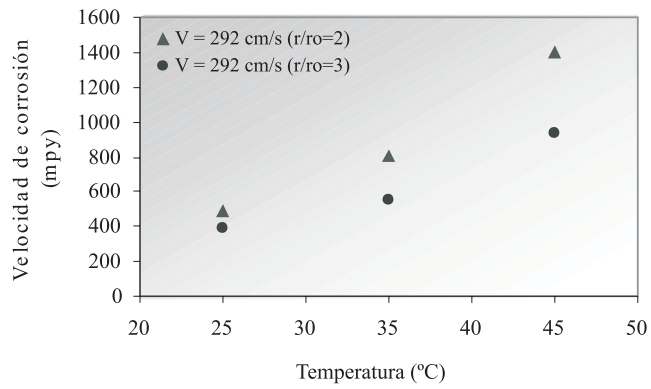
En el caso del acero al carbono inmerso en solución de NaCl saturada con aire, el aumento de la velocidad de flujo facilitará la disponibilidad de oxígeno y formación de productos como el hidróxido de hierro, el cual precipita en cercanías de la superficie metálica y actúa como una barrera protectora, cuya estabilidad puede ser afectada por factores como la temperatura y esfuerzos de corte.

En la celda de impacto se presenta nuevamente el comportamiento de disminución de la velocidad de corrosión con el aumento de la posición radial a las diferentes temperaturas evaluadas. Además de los diferentes regímenes de flujo que se observan en este tipo de geometría, el espesor de la capa límite hidrodinámica juega un papel importante, ya que los fenómenos de transferencia de masa y momento se llevan a cabo dentro de la capa viscosa, los cuales se hacen menos influyentes en el proceso corrosivo al aumentar el espesor de dicha capa con la posición radial del electrodo (figura 7).

Validación de las correlaciones. Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa (k), se hizo uso del parámetro de corriente límite electroquímica y de las propiedades del fluido para el cálculo de los números adimensionales de Sh , Re y Sc . En la figura 8 se presentan los datos experimentales obtenidos comparados con los predichos por las correlaciones para la celda de impacto.

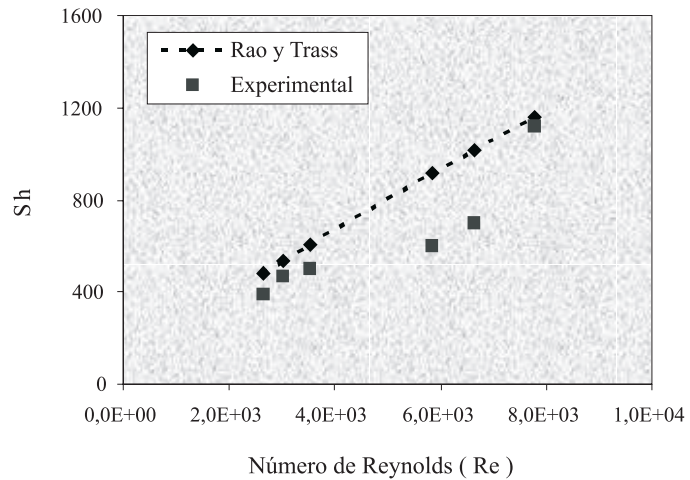


(a) Velocidad = 133 cm/s



(b) Velocidad = 299 cm/s

Figura 7 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión, a diferentes velocidades de flujo y r/r_o



(a)

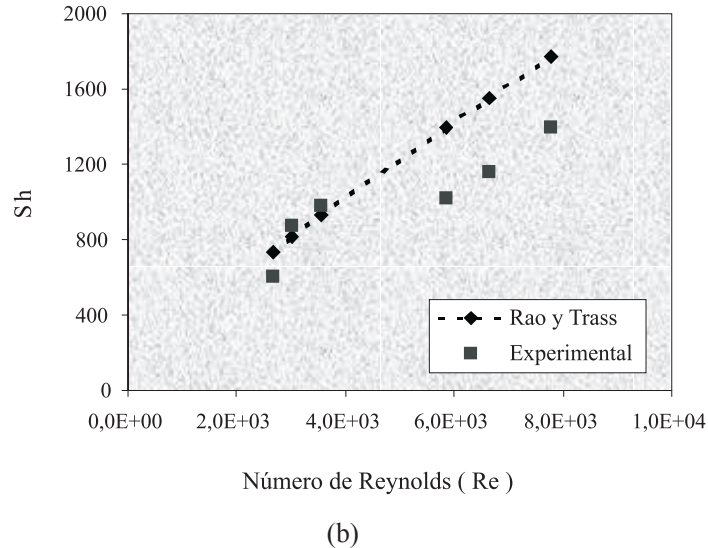


Figura 8 Comparación de los datos experimentales con la correlación de Rao y Trass, (a) $r/r_0 = 2$ (b) $r/r_0 = 3$

Para el caso del esfuerzo de corte los resultados obtenidos mostraron un buen ajuste a bajas velocidades de flujo en la boquilla, pero al aumentar el Número de Reynolds se produjo un alejamiento significativo. Este resultado confirma la ausencia de un control total por transferencia de masa, el cual es asumido por la correlación que relaciona el esfuerzo de corte con la transferencia de masa (figura 9).

Correlación experimental. Los datos de la regresión lineal múltiple fueron analizados teniendo

en cuenta el factor de correlación (R^2), el cual indica el porcentaje de ajuste del modelo, y el valor de probabilidad (P) del análisis de varianza (ANOVA). Un valor de P inferior a 0,10 indica que existe relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 90%. Valores menores a 0,05 muestran relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 95%. En este estudio el factor de correlación fue de 94,29. A continuación se describe la correlación obtenida experimentalmente en este estudio.

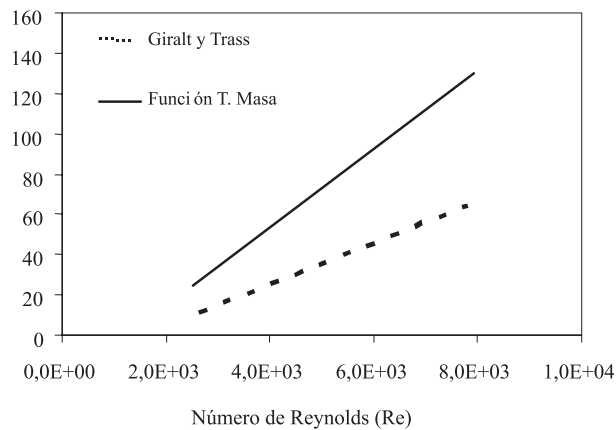


Figura 9 Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de transferencia de masa y el ajuste lineal de la correlación de Giralt y Trass

$$VC = 150,3 + 1,05758 * 10^6 K - 2,21299\tau_w - 15,4734T + 38,9203R$$

Donde:

VC = velocidad de corrosión.

K = coeficiente de transferencia de masa.

τ_w = esfuerzo de corte en la pared.

T = temperatura.

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

Conclusiones

Se evidenció un cambio en la dependencia de la velocidad de corrosión con la velocidad del flujo, lo cual indica cambio en el mecanismo de corrosión, descartando control total por difusión y planteando la presencia de control mixto sobre la reacción de corrosión del sistema en estudio.

Las correlaciones que mejor se ajustaron a este estudio fueron, para el caso de transferencia de masa, las correlaciones de Rao y Trass principalmente a bajos números de Reynolds. En el caso del esfuerzo de corte en la pared, la correlación de Giralt y Trass fue la más apropiada.

Se obtuvo correlación con ajuste aceptable que permiten predecir la velocidad de corrosión, teniendo en cuenta parámetros como el coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared para el sistema acero al carbono AISI 1020-oxígeno-agua y cloruro de sodio.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al ICP y al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander, por

su aporte técnico y de discusión científica, en especial al Doctor Jaime Villarreal C., y al profesor *Clemente Retamoso R.* (q.e.p.d.), por su valioso aporte y colaboración, y a quien siempre recordaremos.

Referencias

- D. Macdonald. En: MTI Publications (eds). *The Development of Controlled Hydrodynamic Techniques for Corrosion Testing*. Houston. N.º T-3. 1986, pp. 150-180.
- D. Silverman. *An approach for predicting velocity sensitive corrosion*. Corrosion 90. Paper N.º 13.
- E. Heitz, *Chemo-Mechanical effects of flow on corrosion*. Corrosion. Vol. 47. 1991. pp. 135-145.
- F. Giralt, O. Trass. *Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet Part I. Transfer by Erosion*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 53. 1975. pp. 505-511.
- F. Giralt, O. Trass. *Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet Part 2: Erosion and diffusional Transfer*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 54. N.º 6. 1976. pp. 148-155.
- J. Esteban, G. Hickey, M. Orazem. *The Impinging Jet electrode: Measurement of the Hydrodynamic Constant and Its Use for Evaluating Film Persistency*. Corrosion. Vol. 46 1990. pp. 896-901.
- J. Postlethwaite. *Direct Measurement of the Corrosion Current for Oxygen-Reduction Corrosion, Electrochemical Corrosion Testing*. ASTM STP 727. 1981.
- K. Efirid, E. J. Wright, J. A. Boros, T.G. Hailey. *Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder tests*. Corrosion. Vol. 49. 1993. pp. 992-1003.
- K. Efirid. *Jet impingement testing for flow accelerated corrosion*. Corrosion 2000. Paper N.º 52.
- L. Jiang, M. Gopal. *Calculation of mass transfer in multiphase flow*. Corrosion 98, Paper N.º 50.
- M. Langsholt, M. Nordsveen, K. Lunde. *Wall shear stress and mass transfer rates - important parameters in CO₂ corrosion*. BHR Group 1997 Multiphase '97. 1997. pp. 537-552.