UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR

DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES

COORDINACIÓN DE INGENIERÍA DE MATERIALES

INFLUENCIA DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA PELÍCULA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN UN ACERO XC35

Realizado por:

Viviana Rodríguez Tinoco

PROYECTO DE GRADO

Presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero de Materiales

Sartenejas, 29 de mayo de 2017

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR

DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES

COORDINACIÓN DE INGENIERÍA DE MATERIALES

INFLUENCIA DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA PELÍCULA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN UN ACERO XC35

Realizado por:

Viviana Rodríguez Tinoco

Por los tutores:

Tutor: Prof. Nathalie Ochoa

Co-tutor: Prof. Marisela Bello

Sartenejas, 29 de mayo de 2017

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería de Materiales

ACTA DE EVALUACION DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3318 — Fecha: 05-06-2017
Nombre del estudiante: Viviana Rodríguez Tinoco — Carnet: 10-10632

Título del proyecto: Influencia de la hidrodinámica sobre la formación de la película de productos de corrosión en un acero XC35
Tutor: Prof. Nathalie Ochoa
Co-tutor: Prof. Marisela Bello
Jurados: Prof. Roberto Réquiz, Prof. Adalberto Rosales, Prof. Fernando Morales

[X] APROBADO	[ ] REPROBADO

Observaciones:

El jurado examinador, **por unanimidad**, considera el proyecto de grado merecedor de la mención especial SOBRESALIENTE:

[X] SI [ ] NO

Por exceder de forma evidente, en cuanto al alcance y resultados los objetivos planteados.
Además, refleja un dominio de las herramientas del método científico y excede los requerimientos típicos de pregrado.
Finalmente los resultados contienen elementos originales de gran valor científico

Prof. Roberto Réquiz
Jurado
C.I. 3.818.634

Prof. Adalberto Rosales
Jurado
C.I. 10.857.325

Prof. Nathalie Ochoa
Tutor Académico
C.I. 11.039.165

Prof. Marisela Bello
Co-tutor
C.I. 17.016.049

Prof. Fernando Morales
Jurado
C.I. 5.536.104

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería de Materiales

ACTA DE EVALUACION DEL INFORME DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3318 Fecha: 05-06-2017
Nombre del estudiante: Viviana Rodríguez Tinoco Carnet: 10-10632

Título del proyecto: Influencia de la hidrodinámica sobre la formación de la película de productos de corrosión en un acero XC35
Tutor: Prof. Nathalie Ochoa
Co-tutor: Prof. Marisela Bello
Jurados: Prof. Roberto Réquiz, Prof. Adalberto Rosales, Prof. Fernando Morales

Nosotros, miembros del Jurado designado por la Coordinación Docente de Ingeniería de Materiales, en la fecha indicada para la evaluación del Proyecto en cuestión, hemos evaluado el contenido del mismo y hacemos constar nuestra decisión de **aceptar el documento para su presentación en acto público**. Se convoca al estudiante, Viviana Rodríguez Tinoco, a la presentación pública del Proyecto "Influencia de la hidrodinámica sobre la formación de la película de productos de corrosión en un acero XC35" en el edificio "Mecánica y Materiales" en el Departamento de Ciencia de los Materiales en la sala "Prof. Joaquín Lira"

Fecha: 05/06/2017
Hora: 10:30 am
Lugar: Sede de Sartenejas

Prof. Roberto Réquiz
Jurado
C.I. 3.818.634

Prof. Adalberto Rosales
Jurado
C.I. 10.857.325

Prof. Nathalie Ochoa
Tutor Académico
C.I. 11.039.165

Prof. Marisela Bello
Co-tutor
C.I. 17.016.049

Prof. Fernando Morales
Jurado
C.I. 5.536.104

RESUMEN

INFLUENCIA DE LA HIDRODINÁMICA SOBRE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN UN ACERO XC35

Viviana Rodríguez Tinoco

Se estudió la influencia de las condiciones hidrodinámicas sobre la naturaleza de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de un acero al carbono XC35 en una solución aireada, alcalina con una concentración de cloruros similar a la encontrada en las aguas dulces. Para ello, se realizaron mediciones electroquímicas (Cronopotenciometría, Impedancia Electroquímica y Voltamperometría) utilizando un dispositivo de disco rotatorio. Los ensayos de corrosión se realizaron luego de dos horas de inmersión a diferentes velocidades de rotación del electrodo: 100, 1000 y 2000 rpm. Adicionalmente, las muestras corroídas se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, a fin de correlacionar la distribución y morfología de los productos de corrosión con los resultados electroquímicos. Se demostró que las condiciones hidrodinámicas influencian la velocidad de corrosión del acero y tienen un efecto preponderante sobre la cinética anódica. A su vez, se encontró que a mayores velocidades de flujo existe una mayor concentración de oxígeno disuelto que promueve la formación de compuestos más estables de Fe^{+3} en las etapas iniciales del proceso. La distribución de los productos es más uniforme y compacta, lo que favorece la formación de una película pasiva sobre la superficie del metal. La morfología de los productos de corrosión sugiere que la película pasiva está compuesta por una capa interna de magnetita y una externa de lepidocrocita. Independiente de la agitación, se evidenció la vulnerabilidad de la capa ante la presencia de iones cloruro. La propagación del daño corrosivo inicia en una picadura lo que da lugar a la formación de herrumbre compuesta principalmente por una mezcla de oxihidróxidos de hierro poco adherentes de aspecto granular. Se concluyó que un aumento en la velocidad de rotación produce una notable disminución de la velocidad de corrosión del acero en este medio.

Palabras clave: acero al carbono, condiciones de flujo, técnicas electroquímicas, productos de corrosión, análisis superficial, morfología.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a *Dios y a la Virgen*, por acompañarme en este camino que me ha permitido crecer, sobre todo, personalmente. “A mayor, a mayor gloria, sea siempre Tú y mi vida”.

A *mi familia*, por su apoyo incondicional. A mis padres, porque sin ustedes no sería la persona que soy hoy. Les dedico todos mis logros y, también, el esfuerzo para superar mis fracasos. A mis hermanos, por hacer mi vida más divertida. A Mami, Tati y Susi, porque, desde que tengo recuerdo, las he considerado parte de mi familia. A mis abuelos, tíos y primos, por siempre estar presentes en mi vida.

A *mis tutoras*, por confiar en mí este proyecto. A Nathalie, por enseñarme que puedo hacer grandes cosas por mí misma y por sus consejos para escribir un buen libro. A Marisela, por ayudarme tanto y mostrarme que se puede sonreír siempre a pesar de las circunstancias.

A *mis profesores*, por retarme a dar lo mejor de mí. A Adalberto, por demostrarme que todos los problemas tienen solución. A Edda, por guiarme y aconsejarme a lo largo de mi carrera.

A *mis amigos*, por formar parte de una de las etapas más bonitas de mi vida y por su compañía durante la realización de mi trabajo de grado. A Norán, por hacerme reír cuando los ensayos no daban bien. A Andrea, por recordarme siempre que aún no terminaba mi tesis. A Campos, por sus imágenes tan oportunas y alentadoras. A Gabriel, por acompañarme siempre hasta el laboratorio. Y a todos los demás: Gerardo, Iriana, Frank, Irangeli, Freddy, Randy, Manuel y a muchos que me salté, gracias por notar mi cara de tesista y reírnos juntos de ello.

A la *familia Whittembury Castillo*, por toda su ayuda durante este tiempo y por recibirme en su casa como parte de la familia. Especialmente a Guillermo José, por ser una pieza fundamental en el logro de esta meta, por darme ánimos siempre que los necesité y por inspirarme a ser la mejor versión de mi misma.

A todas las personas maravillosas que conocí durante esta experiencia, quienes me abrieron las puertas de sus centros de investigación y contribuyeron a lograr los objetivos de este trabajo: Carmen, Mónica, Aurora, Ramiro, Mayrlin (USB), Alberto (FIIDT), Joseba (IVIC), Tomás, Rodolfo (IDEA).

Gracias a todos por formar parte de mi sueño: graduarme de la Universidad Simón Bolívar de Caracas, Venezuela.

AMDG.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN v

AGRADECIMIENTOS vi

ÍNDICE GENERAL vii

ÍNDICE DE FIGURAS x

ÍNDICE DE TABLAS xiii

CAPÍTULO I 1

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 1

CAPITULO II 3

2. MARCO TEÓRICO 3

2.1. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA 3

2.1.1. Termodinámica de la corrosión electroquímica 5

2.1.2. Cinética de la corrosión electroquímica 8

2.2. CORROSIÓN DEL ACERO EN AGUA DULCE 10

2.2.1. Características y propiedades del agua dulce 10

2.2.2. Carácter corrosivo del agua 11

2.2.3. Influencia de las variables operacionales 15

2.2.4. Mecanismo de corrosión del acero en agua dulce 18

2.2.5. Caracterización de los productos de corrosión formados sobre el acero en contacto con agua dulce 23

2.3. TÉCNICAS DE ESTUDIO 26

2.3.1. Técnicas de medición electroquímicas 26

2.3.2. Técnicas de caracterización de productos de corrosión 29

CAPÍTULO III 31
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 31
3.1. MATERIALES Y EQUIPOS 31
3.1.1. Electrodo de trabajo 31
3.1.2. Electrodo de referencia y electrodo auxiliar 31
3.1.3. Solución electrolítica 32
3.1.4. Celda electrolítica 32
3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTAL 33
3.2.1. Preparación de la solución de NaCl 200 mgL^{-1} para los ensayos electroquímicos 33
3.2.2. Protocolo experimental para los ensayos electroquímicos 33
3.2.3. Evaluación superficial del electrodo de trabajo 35
CAPÍTULO IV 36
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS 36
4.1. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS 36
4.1.1. Cronopotenciometría 36
4.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica 38
4.1.3. Voltamperometría o Curvas de Polarización 41
4.2. EVALUACIÓN SUPERFICIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO 44
4.2.1. Caracterización macroscópica 44
4.2.2. Caracterización microscópica 46
5. DISCUSIÓN GENERAL 54
5.1. VELOCIDADES DE CORROSIÓN 54
5.2. MECANISMO CORROSIVO PROPUESTO 55
CAPÍTULO V 60
6. CONCLUSIONES 60

7. PERSPECTIVAS DE ESTUDIO 61

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 62

9. APÉNDICES 67

9.1. CÁLCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO A PARTIR DE LAS MEDICIONES DE EIS. 67

9.2. CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL 68

9.3. CÁLCULO DE LAS DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN.. 68

9.3.1. Analíticamente 68

9.3.2. Gráficamente 69

9.4. CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN 70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representación esquemática del ataque corrosivo. Adaptado de Silva (2012) 3

Figura 2.2: Representación de la interfase metal-solución acuosa y su analogía con un capacitor de placas paralelas (ASMInternational, 1992)..... 5

Figura 2.3: Representación esquemática de los diferentes dominios de estabilidad en un Diagrama de Pourbaix donde las líneas a y b delimitan la región de estabilidad del agua (ASMInternational, 1992) 7

Figura 2.4: Curva de polarización de un metal M en una solución ácida (ASMInternational, 1992) 9

Figura 2.5: Influencia de la concentración de oxígeno disuelto en la corrosión del acero en agua destilada con poca agitación por 48 h a 25 °C (Uhlig, 2008) 11

Figura 2.6: Efecto del pH en la corriente de corrosión del acero en agua aireada (Rossum, 1980)..... 12

Figura 2.7: Efecto de la concentración de cloruro de sodio en la corrosión del acero en una solución aireada a temperatura ambiente (Uhlig, 2008)..... 14

Figura 2.8: Efectos del tiempo de inmersión de tuberías de acero en agua de grifo aireada a 20 °C: A) 7 – 14 días; B) 30 – 40 días (Eliassen, 1956)..... 16

Figura 2.9: Efecto de la velocidad de corrosión en aceros de bajo carbono en agua aireada luego de 24h de inmersión (Roetheli, 1931)..... 17

Figura 2.10: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero en agua aireada (Uhlig, 2008)..... 18

Figura 2.11: Diagrama Potencial-pH del acero a) hidróxidos en agua; b) óxidos de hierro a 25°C (Bard & Stratmann, 2003) 20

Figura 2.12: Diagrama de equilibrio E-pH del hierro en una solución acuosa en presencia de iones cloruros a 25 °C a una actividad de cloruros igual a 0,55 (1M KCl) (Refait, 1998)..... 22

Figura 2.13: Esquema de flujo durante la rotación de un EDR..... 26

Figura 2.14: Representación de la impedancia electroquímica de un sistema controlado por transferencia de carga (Bello, 2009) 28

Figura 3.1: Fotomicrografía del Acero al Carbono XC35. Se observa: (A) ferrita proeutectoide; (B) perlita 31

Figura 3.2: Representación esquemática de la celda electrolítica 32

Figura 3.3: Montaje Experimental para el ensayos de electroquímicos en un equipo para Electrodo de Disco Rotatorio 34

Figura 4.1: Curvas potencial de corrosión vs. tiempo de inmersión obtenidas a diferentes velocidades de rotación para el electrodo de acero XC35 expuesto a la solución de NaCl 200 mg/L de pH 10 36

Figura 4.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua/cloruros considerando hidróxidos y oxi/hidróxidos como productos sólidos de corrosión a pH 10 (Waseda & Suzuki, 2006) 38

Figura 4.3: Diagramas de impedancia electroquímica obtenidos al potencial de corrosión luego de 2 horas de inmersión para un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl a pH = 10 a distintas velocidades de rotación a temperatura ambiente y sin desairear..... 38

Figura 4.4: Condición superficial del electrodo luego de dos horas de inmersión en la solución electrolítica para diferentes velocidades de rotación (diámetro del electrodo: 10 mm) . 39

Figura 4.5: Curvas de polarización potenciodinámicas para un acero al carbono luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mgL^{-1} de NaCl a pH=10 a distintas velocidades de rotación a temperatura ambiente y sin desairear 41

Figura 4.6: Fotografías del electrodo de trabajo luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mg/L NaCl a pH 10 para cada velocidad de rotación 45

Figura 4.7: Fotografía del electrodo de acero XC35 luego de 2 h de inmersión a 100 rpm en la solución corrosiva donde se aprecia el estado de la superficie metálica debajo de la capa de herrumbre..... 46

Figura 4.8: Fotomicrografía de la zona central del electrodo de trabajo luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mg/L NaCl a pH 10 a una velocidad fija de 100 rpm. 46

Figura 4.9: Distribución de la película formada en la zona de brillante de la probeta: i) superior: 8000X; ii) inferior: 30000X 47

Figura 4.10: Zona negra presente en la zona brillante de la probeta: a) 15000X; b) 2000X; 4000X 48

Figura 4.11: Zona intermedia observada entre la zona brillante y la herrumbre para las diferentes velocidades de rotación evaluadas (250X) 49

Figura 4.12: Fotomicrografías de los productos de corrosión formados en la zona intermedia para las velocidades de rotación evaluadas (30000X)..... 49

Figura 4.13: Fotomicrografías de la herrumbre formada sobre los electrodos de acero al carbono a diferentes velocidades de rotación (2000X) 50

Figura 4.14: Diferentes morfologías observadas sobre la herrumbre para diferentes velocidades de rotación atribuidas a i) superior: lepidocrocita (8000X): a) glóbulos con sub estructuras hexagonales; b) glóbulos; c) pequeños grano de arena; ii) inferior: goetita: a) agujas (30000X); b) flores pequeñas (30000X); c) ramos florales (15000X) 51

Figura 4.15: Capa plana y oscura formada sobre la herrumbre del electrodo a 100 rpm. 52

Figura 5.1: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formada sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 100 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas 57

Figura 5.2: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formada sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 1000 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas..... 58

Figura 5.3: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formada sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 2000 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas..... 59

Figura 9.1: Diagrama de impedancia electroquímica en coordenadas Nyquist obtenida al potencial de corrosión luego de dos horas de inmersión para un acero XC35 en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl a una velocidad de rotación fija de 2000 rpm y su respectivo corte con el eje de coordenadas real..... 67

Figura 9.2: Cálculo de las pendientes de Tafel anódica y catódica a partir de la curva de polarización del acero al carbono en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl para una velocidad fija de 2000 rpm..... 69

Figura 9.3: Lectura de la densidad de corriente de corrosión directamente de la curva de polarización del acero al carbono en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl a una velocidad fija de 2000 rpm para la obtención de la densidad de corriente de corrosión..... 69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Propiedades y características más importantes del agua dulce (Gastineau & Holmquist, 2007) (Hem, 1970)..... 11

Tabla 2.2: Morfologías principales de los óxidos de hierro. Modificado de (Alcántara, 2016)..... 25

Tabla 3.1: Composición química del acero al carbono XC35 en porcentaje en peso 31

Tabla 4.1: Potenciales de corrosión luego de dos horas de inmersión en la solución electrolítica para diferentes velocidad de rotación 37

Tabla 4.2: Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia de la **Figura 4.3**..... 40

Tabla 4.3: Parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de polarización (CP) 42

Tabla 4.4: Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de las condiciones hidrodinámicas: leída en la curvas de polarización y calculada con la ecuación Stern-Geary 43

Tabla 5.1: Variación de la velocidad de corrosión en función de las condiciones hidrodinámicas en conjunto con la resistencia relativa a la corrosión según Fontana (1978)..... 54

CAPÍTULO I

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La investigación que aquí se platea está enmarcada en el estudio de fenómenos de corrosión frecuentemente encontrados en sistemas de tratamiento y transporte de aguas dulces. Estos sistemas, compuestos generalmente por tuberías de acero al carbono, presentan con frecuencia problemas de corrosión que provocan grandes pérdidas económicas, causadas principalmente por el deterioro del metal. Actualmente, el método más utilizado para prevenir la degradación de los acueductos se basa en la óptima selección del material y en la complementación de tres tratamientos fundamentales: modificación del índice de Saturación de Languelier del agua, control de la concentración de cloro residual luego del proceso de desinfección y control de la concentración de CO_2 disuelto (Silva, 2012).

Bajo este contexto, en el Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad Simón Bolívar, se ha venido trabajando en un método alternativo para el tratamiento de aguas dulces basado en el desarrollo y evaluación de bio-inhibidores de corrosión obtenidos a partir de modificaciones físico-químicas del almidón de yuca amarga, lo que ha generado varias tesis de pregrado y postgrado y un proyecto del Programa de Estímulo al Investigador (PEI). Los resultados de estas investigaciones arrojaron que estos almidones tienen propiedades inhibidoras sobre la corrosión del acero al carbono cuando son agregados a una solución que simula el agua dulce y cuando se incorporan al agua tratada por Hidrocapital (Sancristóbal, 2008) (Bello, 2009) (Bello, 2010) (Ochoa, 2013) (Bello, 2015). La protección aportada por estos compuestos se debe a la interacción de las macromoléculas con el catión metálico oxidado y con la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del acero. Adicionalmente, se observó que las condiciones hidrodinámicas del sistema influencian la adsorción de los compuestos inhibidores, presentándose una mayor protección a mayores velocidades relativas metal/electrolito (Bello, 2015). Sorprendentemente, un resultado similar se observó en ausencia de inhibidor; este comportamiento es contrario a lo reportado en la literatura en relación al aumento en la velocidad

del fluido, ya que, comúnmente, a mayores velocidades de flujo se espera una mayor velocidad de corrosión del metal (Stansbury, 2000).

El presente trabajo de investigación pretende ahondar en la comprensión del efecto de las condiciones de flujo sobre la corrosión del acero al carbono en una solución que simula el agua dulce. Para ello se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva encontrándose que las investigaciones realizadas en este ámbito son escasas, de vieja data y arrojan resultados contradictorios. Por su parte, Whitman (1926) aseguró que un aumento en la velocidad de flujo conlleva a una mayor tasa de corrosión del hierro, ya que se favorece la llegada de oxígeno a la superficie del metal promoviendo la reacción catódica. Por otra parte, Roetheli (1931) estudió la corrosión de un acero al carbono en agua aireada a diferentes velocidades de rotación y observó que la velocidad de corrosión aumentaba hasta un máximo a partir del cual disminuía y lo atribuyó a la competencia entre el aumento en la difusión de oxígeno y el aumento de la resistencia a la corrosión de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal. El carácter protector de la misma, según Cox (1931), estaba relacionado con la formación de una película protectora de hidróxido férrico. Ambos resultados están en acuerdo con lo observado años más tarde por Duprat (1985) por medio de técnicas de impedancia electroquímica. En dicho trabajo, se pone en evidencia que las condiciones hidrodinámicas tienen un efecto preponderante sobre la cinética anódica al favorecer la formación de capas protectoras que disminuyen las zonas activas en la superficie metálica dificultando la transferencia de carga.

Con base en lo anterior, se realizó un análisis de los resultados electroquímicos obtenidos en ausencia de inhibidor derivados de los estudios precedentes. Adicionalmente, se caracterizaron las superficies del acero previamente sometido a ensayos de corrosión a diferentes velocidades de flujo. Para ello se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (SEM-FEG por sus siglas en inglés) acoplado con un análisis químico mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés). De este modo, se pretende aportar nuevos elementos a la compresión del mecanismo de acción de los biopolímeros a base de almidón de yuca modificado correlacionando los fenómenos electroquímicos con la distribución y morfología de los productos de corrosión que se forman a diferentes velocidades del fluido.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Se define corrosión como un fenómeno físico-químico que involucra la interacción entre la superficie de un material y el medio que lo rodea; en algunos casos, el material se deteriora físicamente y en consecuencia, se produce la degradación de sus propiedades. Los materiales metálicos se corroen porque sus óxidos son más estables desde el punto de vista termodinámico, es decir, reaccionan con el oxígeno para disminuir su energía libre de forma espontánea (**Figura 2.1**). La magnitud de la corrosión depende del sistema metal/ambiente corrosivo y de las condiciones de servicio. En efecto, un material podría presentar mayor o menor resistencia a la corrosión dependiendo del medio en el que éste se encuentre inmerso (Fontana, 1978).

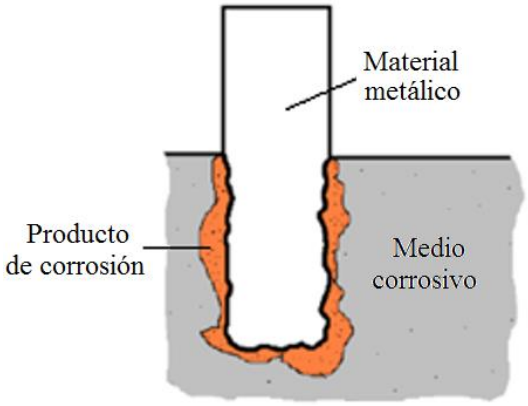


Figura 2.1: Representación esquemática del ataque corrosivo. Adaptado de Silva (2012)

De acuerdo al mecanismo de acción, los fenómenos de corrosión se clasifican en *corrosión electroquímica*, la cual ocurre en presencia de soluciones acuosas, y en *corrosión química u oxidación*, la cual se lleva a cabo en ambientes gaseosos a elevadas temperaturas (Stansbury, 2000). En el presente trabajo de investigación, el fenómeno de corrosión que se presenta es de naturaleza electroquímica ya que el fenómeno ocurre a temperaturas menores a 100°C y en presencia de un electrolito acuoso.

La **corrosión electroquímica** se caracteriza por la ocurrencia de reacciones parciales de oxidación y reducción a bajas temperaturas entre un material metálico (electrodo) y un agente oxidante presente en una solución acuosa conductora de iones (electrolito). La primera reacción, conocida también como *reacción anódica*, involucra la transferencia de electrones desde los átomos del metal disueltos en la zona denominada *ánodo* al agente oxidante contenido en el medio. Por otra parte, la reacción de reducción o *reacción catódica* implica el consumo de dichos electrones y ocurre en la zona denominada *cátodo*. Ambas reacciones son simultáneas y en la misma proporción; es decir, la cantidad de electrones producidos es igual a la de electrones consumidos. La interacción entre los productos de estas reacciones pudiera conducir a la formación de productos de corrosión que sean solubles en el medio electrolítico o que se depositen sobre la superficie del electrodo. Esquemáticamente, estas reacciones pueden escribirse de la siguiente manera (Stansbury, 2000):

$$\textit{Reacción Anódica:}\quad M_{(s)} \rightarrow M_{(ac)}^{\,n+} + ne^- \qquad (2.1)$$

$$\textit{Reacción Catódica:}\quad X_{(ac)}^{\,n+} + ne^- \rightarrow X \qquad (2.2)$$

donde M se corresponde con el metal y X, con el agente oxidante. Por ejemplo, en soluciones acuosas, las reacciones catódicas más comunes son (Fontana, 1978):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.3)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (2.4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (2.5)$$

Las reacciones 2.3 y 2.4 corresponden a la reacción de reducción en medios ácidos desaireados y aireados, respectivamente. En ambos casos el protón de hidrógeno actúa como el agente oxidante preponderante. Por otro lado, la reacción 2.5 es la que ocurre en medios neutros o alcalinos siendo en este caso el oxígeno disuelto el agente oxidante preponderante (ASMInternational, 1992).

Cuando un electrodo está inmerso en un electrolito, las moléculas de agua forman una capa sobre la superficie del metal. El agua adsorbida limita la distancia a la que los iones disueltos en solución pueden acercarse a la superficie generando una interfaz electroquímica cargada. A ésta se le conoce como doble capa eléctrica (d.c.e.) y puede representarse como un capacitor debido a que

existe un plano de carga negativo y otro de carga positivo localizado a una distancia fija desde el metal. En esta doble capa eléctrica se genera una diferencia de potencial que actúa como barrera para la transferencia de electrones y que depende de la naturaleza del metal y de la solución. La **Figura 2.2** representa esquemáticamente este fenómeno.

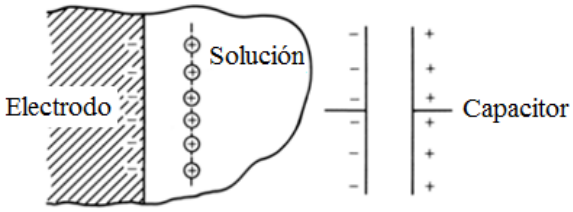


Figura 2.2: Representación de la interfase metal-solución acuosa y su analogía con un capacitor de placas paralelas (ASMInternational, 1992)

2.1.1. Termodinámica de la corrosión electroquímica

El punto de partida para los estudios de corrosión es la evaluación de la termodinámica del sistema. La tendencia termodinámica para que ocurra cualquier reacción se mide por la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) (Bard & Stratmann, 2003).

Si $\Delta G > 0$ el proceso de corrosión no ocurre bajo las condiciones establecidas.

Si $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio.

Si $\Delta G < 0$ el proceso de corrosión ocurrirá espontáneamente.

Un ΔG muy negativo no implica una alta velocidad, sino una elevada tendencia a la ocurrencia de la reacción; es decir, mientras más negativo sea el valor de ΔG, la reacción de corrosión se verá más favorecida (Uhlig, 2008).

Al tratarse de un mecanismo electroquímico, la tendencia a que el material sufra corrosión o no se expresa en términos de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. Esta diferencia se conoce como potencial electroquímico de una celda de corrosión y se relaciona con la energía libre de Gibbs según la ecuación 2.6.

$$\Delta G = - nF\Delta E = - nF\,(E_c - E_a) \qquad (2.6)$$

donde n es el número de electrones transferidos; F, la constante de Faraday (96500 C/eq) y ΔE, la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo (Bard & Stratmann, 2003).

Desde el punto de vista termodinámico, el cambio de energía libre de Gibbs en condiciones estándar (P = 1 atm, T = 25°C) para la reacción 2.7, se expresa según la ecuación:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad (2.7)$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq} \quad (2.8)$$

donde R es la constante universal de los gases; T, la temperatura del medio en escala absoluta (K); K_{eq}, la constante de equilibrio de la reacción, la cual se determina según la ecuación 2.9.

$$K_{eq} = \frac{(\alpha_C)^c\,(\alpha_D)^d}{(\alpha_A)^a\,(\alpha_B)^b} \quad (2.9)$$

donde α_x se corresponde con las actividades de los productos y reactivos que intervienen en la reacción. Los exponentes c, d y a, b, son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactantes, respectivamente (Bard & Stratmann, 2003). Por lo tanto, cuando sus actividades son iguales a uno (condiciones estándar):

$$\Delta G^0 = - nF\Delta E^0 \quad (2.10)$$

Los potenciales estándar de equilibrio son los valores de potencial eléctrico que adquiere un electrodo en una solución acuosa de sus iones de actividad unitaria a una temperatura de 25°C y 1 atm de presión. Este potencial es intrínseco a la reacción electroquímica y permite clasificar los metales de acuerdo a su tendencia relativa a alcanzar su forma oxidada. Son universales y su ordenamiento se conoce como *serie electromotriz*. Se miden utilizando un electrodo de referencia, en este caso el Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) cuyo potencial es arbitrariamente igual a cero.

El potencial de equilibrio de una reacción electroquímica depende de la temperatura y de la concentración de especies disueltas en solución. Fuera de las condiciones estándar y para concentraciones de especies en soluciones diferentes a la unidad, el potencial de equilibrio puede calcularse a partir de la *ecuación de Nernst* (Bard & Stratmann, 2003).

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} \quad (2.11)$$

donde E es el potencial de equilibrio de la celda electroquímica; $E°$, el potencial de equilibrio de la reacción de óxido-reducción en condiciones estándar; R, la constante de los gases; T, la temperatura absoluta del medio; y las abreviaciones A_{ox} y A_{red} se corresponden con los productos de las actividades de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Los diagramas de equilibrio, conocidos comúnmente como Diagramas de Pourbaix, recopilan datos termodinámicos; generalmente, a éstos se les superpone el diagrama de estabilidad del agua (líneas punteadas **Figura 2.3**). Las líneas horizontales sobre el diagrama de Pourbaix muestran transiciones dependientes del potencial, mientras que las líneas verticales representan transiciones dependientes únicamente del pH. Así, se definen zonas de estabilidad identificadas como *inmunidad*, *corrosión* y *pasivación* (Stansbury, 2000).

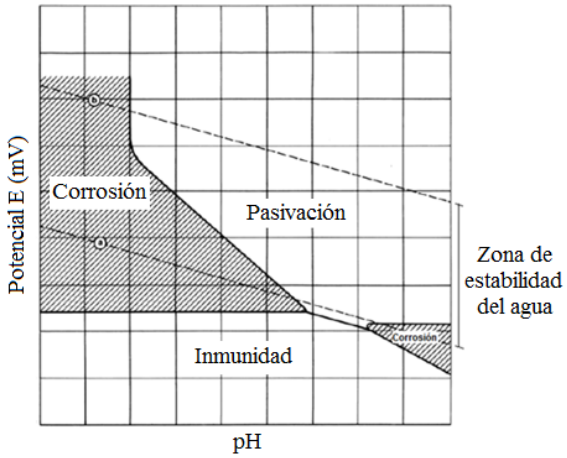


Figura 2.3: Representación esquemática de los diferentes dominios de estabilidad en un Diagrama de Pourbaix donde las líneas a y b delimitan la región de estabilidad del agua (ASMInternational, 1992)

Las líneas E-pH más negativas establecen el límite entre el dominio de estabilidad del metal y el de estabilidad del primer ion metálico. El área por debajo de esta curva es lo que se conoce como zona de *inmunidad* y allí el metal puro es estable y no sufre corrosión. Por encima de estas líneas, el metal no es estable y tiende a ser oxidado y disuelto en iones. En esta situación, el sistema se encuentra en la región de *corrosión*. El dominio de mayor tamaño se observa a bajos pH (corrosión ácida); sin embargo, a pH alcalinos puede observarse también una zona, aunque más pequeña, conocida como corrosión cáustica. Por otro lado, cuando la reacción genera productos de corrosión sólidos adheridos al metal, el mismo se encuentra en la zona de *pasivación* (Stansbury, 2000). Por lo tanto, controlando el potencial o ajustando el pH del medio puede evitarse la corrosión.

Los diagramas de Pourbaix no pueden ser utilizados para predecir la velocidad de corrosión ni el carácter protector de los productos de corrosión. El hecho que exista una zona de donde los óxidos o hidróxidos son estables sobre la superficie, no significa que dichos compuestos actúen como una película pasiva, la cual por definición actúa como una barrera limitando la transferencia electrónica y el transporte de masa (Otero, 2012).

2.1.2. Cinética de la corrosión electroquímica

En la práctica, es importante conocer las velocidades a las que ocurre el fenómeno de corrosión ya que es la base del diseño ingenieril para estimar la vida útil de un componente en un determinado ambiente. Ciertos metales con una alta tendencia a reaccionar, pueden presentar cinéticas tan lentas que la corrosión no es relevante (Uhlig, 2008).

Generalmente, se le llama mecanismo de corrosión al proceso por cual ocurre transporte molecular o iónico en la intercara de un material metálico. Estos procesos usualmente envuelven más de un paso y el interés de estudio se centra en el más lento ya que es el que esencialmente controla la velocidad de la reacción (Stansbury, 2000).

La velocidad de corrosión puede expresarse en función del flujo de corriente que se establece por la transferencia de electrones entre las reacciones anódica y catódica. A este flujo se le llama densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y se expresa en Amperios por unidad de área. Según la ley de Faraday, la velocidad de corrosión es proporcional a la intensidad de corriente de corrosión y se puede obtener mediante la ecuación 2.12 (Bard & Stratmann, 2003).

$$i_{corr} = nF\frac{dn_i}{dt} \qquad (2.12)$$

donde *n* es el número de electrones involucrados en las reacciones electroquímicas; *F*, la constante de Faraday y *dni/dt*, el número de moles de metal consumidos por segundo por unidad de área (ASMInternational, 1992).

El potencial de corrosión de un electrodo se desplaza cuando una corriente circula a través de éste. Así, el potencial de corrosión se ve alterado por la magnitud de dicha corriente y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo se hace cada vez más grande a medida que aumenta el flujo de corriente. Este cambio se conoce como *polarización* (η') y se define como la diferencia entre el potencial de polarización de la celda (E) y el potencial de corrosión del sistema electroquímico (E_{corr}) (ecuación 2.13) (Stansbury, 2000).

$$\eta' = E - E_{corr} \qquad (2.13)$$

El efecto del flujo de corriente a través de una celda electroquímica se observa en una curva de polarización, en la cual se grafica el potencial del sistema y el logaritmo de la densidad de corriente asociada a la polarización, relacionándolas entre sí. En estas curvas se aprecia una disminución del potencial de equilibrio del cátodo y un aumento en el del ánodo hasta que la

diferencia de potencial entre oxidación-reducción se aproxima a cero. En ese punto, se define el potencial de corrosión (E_{corr}) (Otero, 2012).

La cinética de corrosión está controlada por *activación* cuando la curva de polarización (E vs. logi) describe una línea recta con cierta pendiente. La pendiente que define la cinética de oxidación del metal se denomina pendiente de Tafel anódica (β_a), mientras que la pendiente de Tafel catódica (β_c) describe la cinética de reducción del agente oxidante (Ver **Figura 2.4**). Este mecanismo de polarización indica que existe una rápida disponibilidad de especies en la interfase metal/electrolito y, por lo tanto, la transferencia electrónica constituye la etapa más lenta del proceso corrosivo. Por otra parte, si la curva de polarización presenta un plateau de corriente en alguna de sus ramas, se dice que el proceso está controlado por *concentración*. En este caso, la transferencia de carga es muy rápida en comparación con la difusión de especies en la solución o a través de la película de productos de corrosión depositada sobre el metal. De esta manera, el proceso corrosivo estaría controlado por transporte de masa. Usualmente, se presentan ambos mecanismos, por lo que se dice que el sistema está bajo control mixto (ASMInternational, 1992) (Bard & Stratmann, 2003).

En conclusión, la forma de la curva de polarización proporciona información parcial sobre el mecanismo que controla el proceso corrosivo. Adicionalmente, proporcionan de manera visible el valor del potencial de corrosión y de la densidad de corriente de corrosión de la celda electroquímica. Gracias a ello, es posible estimar la velocidad de corrosión de un electrodo inmerso en un electrolito (ASMInternational, 1992).

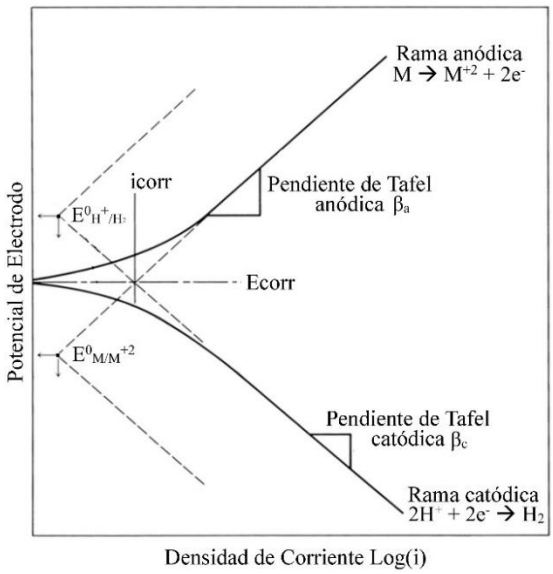


Figura 2.4: Curva de polarización de un metal M en una solución ácida (ASMInternational, 1992)

2.2. CORROSIÓN DEL ACERO EN AGUA DULCE

2.2.1. Características y propiedades del agua dulce

El agua es un líquido inodoro, incoloro, sin sabor, compuesto por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H_2O). Debido a la carga positiva del hidrógeno y a la carga negativa del oxígeno, el agua es una molécula fuertemente dipolar. Por esta razón, se disuelven más sustancias en agua que en cualquier otro líquido.

Las características del agua dulce están determinadas por la interacción física, química y biológica del electrolito con el medio ambiente circundante. Ejemplo de ello lo constituye la interacción del agua con el dióxido de carbono presente en la atmósfera, con los minerales presentes en los suelos y con los microorganismos (Husain, 2010). Es por esto que la composición de dichas aguas es compleja y variable dependiendo de la fuente: ríos, lagos, lagunas, etc. Las características y propiedades más importantes se describen a continuación y en la **Tabla 2.1** recopila los valores de las mismas para las aguas dulces.

a) Componentes organolépticos: son sustancias o elementos presentes en el agua que le proporcionan características físicas perceptibles, como lo son: el color, la turbidez, el olor, el sabor, sólidos disueltos (Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+2}, Fe^{+2}, Cl^{-}), entre otros.

b) La conductividad: es una medida indirecta de la cantidad total de sólidos disueltos en el agua, la cual determina la capacidad que tiene el agua para conducir la corriente iónica.

c) La alcalinidad: es una medida de la capacidad del agua para neutralizar ácidos y viene dada por la cantidad de carbonato (CO_3^{-2}), bicarbonato (HCO_3^{-}) e hidróxidos (OH^{-}) disueltos en el agua (Healy, 1995).

d) La acidez: se ve relacionada con la capacidad para neutralizar bases y es producida por el CO_2 disuelto, el cual se combina con el agua formando ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia liberando H^{+} al medio.

e) Concentración de oxígeno disuelto (DO): se relaciona con la capacidad del agua de disolver el oxígeno presente en la atmósfera. Este valor disminuye con la temperatura y la concentración de sales en el medio, al igual que con la profundidad del agua. Contrariamente, aumenta con la agitación y la presión parcial de oxígeno.

f) Temperatura: tiene una influencia directa sobre las características generales del agua. En efecto, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la velocidad de difusión de iones y una disminución de la concentración de gases disueltos (Hackerman, 1952).

Tabla 2.1: Propiedades y características más importantes del agua dulce (Gastineau & Holmquist, 2007) (Hem, 1970)

Propiedades		Características	
Pesos Molecular	18 g/mol	pH	6 – 8
Densidad (25 °C)	0.997 g/cm^3	Temperatura	15 – 30 °C
Punto de Ebullición	100 °C	Concentración de cloruros	250 mg/L
Punto de Fusión	0 °C	Concentración de DO	6 mL/L
		Concentración de Ca^{+2}	4 – 100 mg/L

2.2.2. Carácter corrosivo del agua

Se ha observado que ciertas características del agua tienen una influencia sobre el fenómeno de corrosión en materiales metálicos. A continuación, se realiza un resumen de los resultados que se han publicado sobre estos parámetros y sus efectos.

Influencia del oxígeno disuelto en el agua

La concentración de oxígeno disuelto juega un papel importante sobre la velocidad de corrosión de la mayoría de los materiales metálicos utilizados en ingeniería (Deberry, 1982). Generalmente, la velocidad de corrosión del metal aumenta con la concentración de oxígeno disuelto en el medio. Esto se relaciona con el elevado poder oxidante de este gas (McNeill, 2001).

La **Figura 2.5** muestra el efecto de la concentración de oxígeno disuelto sobre la velocidad de corrosión de un acero inmerso en agua dulce. Puede observarse que inicialmente la velocidad de corrosión aumenta con el incremento en la concentración de oxígeno; sin embargo, existe una concentración crítica a partir de la cual la corrosión disminuye. Este comportamiento se ha atribuido a la formación de una película de productos de corrosión que actúa como barrera física retardando la ocurrencia de las reacciones de electrodo (Fontana, 1978).

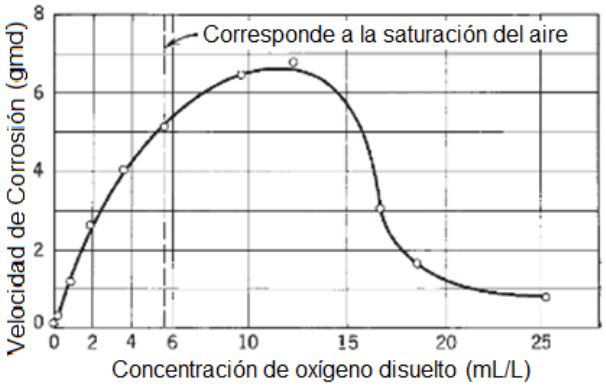


Figura 2.5: Influencia de la concentración de oxígeno disuelto en la corrosión del acero en agua destilada con poca agitación por 48 h a 25 °C (Uhlig, 2008)

Asimismo, se esperaría que en aguas naturales, la concentración de oxígeno disuelto se mantenga alrededor de 7 ppm. No obstante, este valor es variable y depende de las condiciones del ambiente que lo rodea, como la velocidad de flujo de las aguas y la temperatura, entre otros factores. Estas fluctuaciones en la cantidad de oxígeno disuelto podrían aumentar la resistencia a la corrosión del acero en este medio.

Influencia del pH

El pH del medio al cual se encuentra expuesto el metal de estudio altera la velocidad de corrosión principalmente porque la concentración de iones hidrógeno determina la naturaleza de los productos de corrosión formados en la superficie del metal y el modo de ataque corrosivo (Whitman, 1924) (Deberry, 1982). A pH ácidos, los productos son gelatinosos y poco adherentes; mientras que son duros y adherentes a valores de pH mayores (Eliassen, 1956). La **Figura 2.6** muestra la tendencia en la que la corriente de corrosión se ve afectada en función del pH.

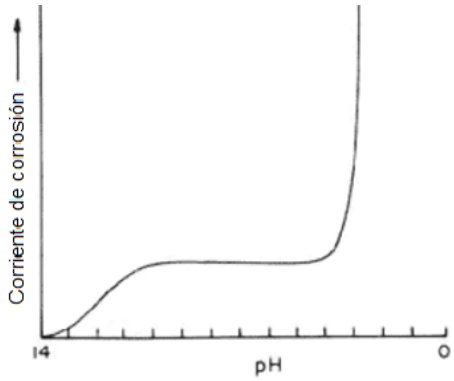


Figura 2.6: Efecto del pH en la corriente de corrosión del acero en agua aireada (Rossum, 1980)

En aguas aireadas ácidas (pH < 4,5), la corrosión es generalmente uniforme y aumenta rápidamente al disminuir el pH. En esta región, las películas protectoras se disuelven y la evolución de gas hidrógeno afecta la capa límite de agua cercana al metal facilitando la difusión de oxígeno a la superficie del mismo (Deberry, 1982) (Whitman, 1924). En el rango neutro (pH = 4,5 – 9,5), la velocidad de corrosión se mantiene constante debido a la formación de una capa de oxihidróxidos que mantiene el pH adyacente al metal cercano a un valor de 9,5 (Whitman, 1924) (Deberry, 1982). Por encima de este valor de pH, se ve favorecido el carácter protector de la película, por lo que la velocidad de corrosión tiende a disminuir (Whitman, 1924).

Consecuentemente, en aguas naturales, la película de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal no es uniforme a pesar de que el pH interfacial se mantiene constante alrededor de 9,5 como producto de la solubilidad y precipitación del $Fe(OH)_2$ (Baylis, 1926).

Influencia de iones en solución

La presencia de iones en el medio, como Na^{+}, Cl^{-}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, CO_3^{-2}, etc., modifican la conductividad y la solubilidad del oxígeno en la solución acuosa (Hem, 1970). En líneas generales, a bajas concentraciones de sales disueltas, la velocidad de corrosión aumenta debido al incremento en la conductividad del electrolito en comparación con un medio no conductor y a la formación de capas de productos de corrosión porosas; mientras que a concentraciones mayores, la corrosión disminuye debido a que la solubilidad de oxígeno es menor (Foley, 1970). Ejemplo de ello, se observa en relación a la concentración de NaCl disuelto en el agua, donde la velocidad de corrosión aumenta con ella hasta un máximo y, posteriormente, disminuye (ver **Figura 2.7**) (Uhlig, 2008). Sin embargo, esto es una simplificación del fenómeno ya que no toma en cuenta la naturaleza del ion ni cambios en los productos de corrosión depositados en la superficie (Foley, 1970). Por ello, a continuación, se realiza un apartado para los iones considerados más influyentes: cloruro, calcio y magnesio.

Iones cloruros

Los cloruros es uno de los aniones inorgánicos mayoritarios encontrados en aguas naturales. Éste puede provenir de ciertos minerales y sales (NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) presentes en las rocas o por agua de lluvia proveniente del mar (Hem, 1970).

A pesar de que en soluciones ácidas el ion cloruro no afecta de manera importante la corrosión del metal, en aguas neutras tiene un efecto más dañino (Foley, 1970). Bajo estas condiciones, ocurre una competencia entre estos iones y los iones OH^{-} para combinarse con los cationes metálicos, la cual dependerá de las concentraciones de dichos aniones en solución. A mayores concentraciones de iones OH^{-}, la adsorción de éstos se ve favorecida y se combinan con los cationes metálicos formando capas de hidróxidos relativamente protectoras. Por el contrario, si se ve favorecida la reacción con cloruros, los oxihidróxidos se forman lejos de la superficie dando lugar a capas porosas (Sato, 1989). Es posible, también, que estos iones penetren en la capa de productos de corrosión ocasionando picaduras severas (Foley, 1970).

El agua dulce tiene una concentración de cloruros relativamente baja (menor al 1% en peso) por lo que se considera un electrolito de baja conductividad. Por esta razón, se ve favorecida la formación de una capa de hidróxidos como producto de corrosión que disminuye en cierta medida la velocidad de corrosión. La presencia de cloruros en este medio genera una corrosividad moderada, por lo que podría ocurrir una degradación de la capa y favorecer un ataque localizado.

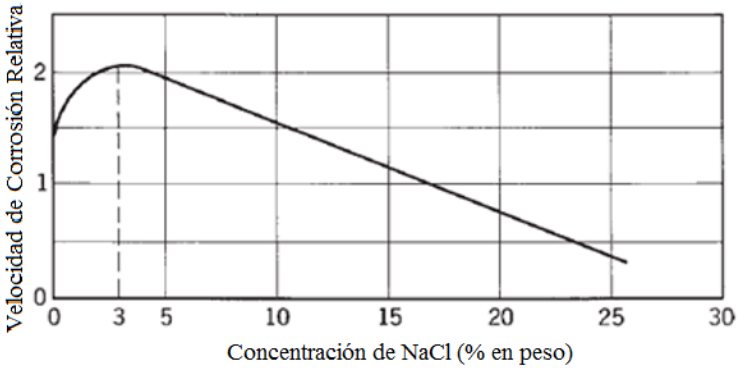


Figura 2.7: Efecto de la concentración de cloruro de sodio en la corrosión del acero en una solución aireada a temperatura ambiente (Uhlig, 2008)

Iones de calcio y magnesio

La mayoría de las aguas dulces, contienen concentraciones variables de calcio disuelto que proviene de los minerales presentes en las rocas ígneas y en los suelos. Estos aniones se recombinan con otras especies y conllevan a la deposición sobre la superficie metálica de una capa compuesta en su mayoría por carbonato de calcio ($CaCO_3$) que retarda la difusión de oxígeno (Deberry, 1982). Sin embargo, la deposición de dicha capa depende en cierta medida de la alcalinidad, de la temperatura y del pH del medio (Uhlig, 2008) y si no es uniforme, podría ser la causante de problemas de corrosión localizada, especialmente *corrosión en hendiduras*.

Se ha demostrado que bajo ciertas condiciones de alcalinidad, temperatura y pH se favorece la deposición de una capa protectora de $CaCO_3$, por lo que la velocidad de corrosión disminuye retardando la difusión de oxígeno disuelto y, por tanto, la reacción de reducción (Deberry, 1982).

Influencia de los microorganismos

Una gran variedad de organismos microscópicos está presente en todos los medios acuosos. En estos ambientes, los microorganismos se adhieren y crecen en las superficies sumergidas en el agua formando una película biológica o "*biofilm*". Dicha película tiene una estructura semicontinua y heterogénea que modifica las variables del medio cercano al metal y la velocidad de corrosión. El daño producido bajo estas condiciones se conoce como *corrosión microbiológica* (Uhlig, 2008) y se caracteriza por la ocurrencia un ataque localizado (ASMInternational, 1992).

El medio circundante tiene un efecto sobre los microorganismos, ya que pequeñas fluctuaciones en las características del agua alteran la formación de la película biológica. Se ha

comprobado que las bacterias proliferan a temperaturas entre 15 y 45 °C y a valores de pH cercanos a la neutralidad (6 y 8). Dado que el agua dulce presenta estas características, se esperaría que la presencia de microorganismos tuviera un efecto importante sobre la velocidad de corrosión de un metal sumergido en dicho medio acuoso (ASMInternational, 1992).

Por otra parte, la hidrodinámica también tiene un efecto importante sobre la formación y crecimiento del biofilm (ASMInternational, 1992). En fluidos estancados, se fomenta la adherencia de la película biológica. A velocidades de flujo intermedias, la adherencia del biofilm no se ve afectada y se favorece la llegada de nutrientes a los microorganismos siendo esta condición la que conlleva a una mayor velocidad de corrosión (Stoodly, 1999). A elevadas velocidades de flujo, la cizalla generada por el fluido provoca el desprendimiento del biofilm formado y evita su crecimiento posterior (Wen, 2007) (Wen, 2006).

En conclusión, la presencia de microorganismos en el agua dulce puede acentuar problemas de corrosión localizada siempre y cuando se encuentren las condiciones favorables para la formación y crecimiento del biofilm (Little & Lee, 2009).

2.2.3. Influencia de las variables operacionales

Frecuentemente, las empresas dedicadas al transporte y tratamiento de agua dulce se ven en la necesidad de modificar ciertos parámetros operacionales con el fin de acrecentar la vida útil de los acueductos. Sin embargo, estos cambios pueden alterar la velocidad de corrosión de los materiales metálicos expuestos a estos medios. Por ello, en esta sección, se hace un resumen de dichas variables operacionales y su efecto sobre la corrosión.

Tipo de material: Acero al Carbono

Los aceros al carbono son aleaciones hierro-carbono con concentraciones muy bajas de otros elementos aleantes: Mn, Si, P, S (Callister, 1995). El comportamiento mecánico de estos aceros depende de la microestructura, la cual, a su vez, depende principalmente del porcentaje de carbono. La fase ferrita (hierro α) se caracteriza por contener poca cantidad de carbono disuelto en la matriz, lo que le brinda una mayor ductilidad. A medida que el porcentaje de carbono aumenta en el acero, se observa una mayor proporción de fase perlita y un aumento de dureza. Los elementos aleantes también afectan la microestructura, aunque en menor proporción. En efecto, la segregación del manganeso en forma bandeada promueve la precipitación de la pelita en la misma forma (Callister, 1995).

En general, para la construcción de tuberías se utilizan aceros de medio carbono (0,25 – 0,60 %C) ya que cumplen con las propiedades mecánicas adecuadas para soportar el esfuerzo generado por la presión de bombeo del fluido. Sin embargo, presentan una baja resistencia a la corrosión debido a que no contienen elementos aleantes que promuevan la formación de capas pasivas sobre la superficie. Es por ello que el mecanismo de corrosión es similar al del hierro puro (Callister, 1995).

Influencia del tiempo de inmersión

Se ha observado que el tiempo de exposición del metal al medio corrosivo tiene un efecto pronunciado sobre la velocidad de corrosión. Por lo general, un aumento en el tiempo de inmersión incrementa el espesor y la adherencia de las capas de productos de corrosión formadas inicialmente, llevando a una disminución en la velocidad de corrosión (Copson, 1952). Varias investigaciones permitieron demostrar que se obtenían resultados completamente distintos entre ensayos con tiempos de inmersión cortos y aquellos que tenían una mayor duración. La **Figura 2.8** muestra estos efectos.

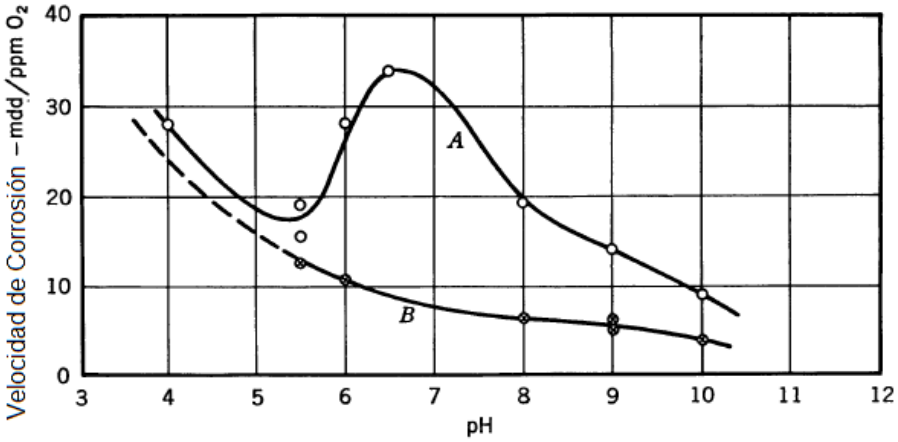


Figura 2.8: Efectos del tiempo de inmersión de tuberías de acero en agua de grifo aireada a 20 °C: A) 7 – 14 días; B) 30 – 40 días (Eliassen, 1956)

En la figura se puede apreciar la diferencia que existe entre la curva A (tiempos cortos) y la curva B (tiempos largos), especialmente a pH neutros. Esto se debe a que a estos valores de pH y a tiempos cortos de inmersión, se favorece la aparición de picaduras; sin embargo, con el paso del tiempo, se promueve la formación de una película de hidróxidos de mayor espesor que reduce la velocidad de corrosión del metal. A pH ácidos la velocidad de corrosión es alta; mientras que a pH alcalinos la velocidad de corrosión es baja, independientemente del tiempo de inmersión (Eliassen, 1956), por ello, se busca basificar el agua como método de protección.

En conclusión, la capa de oxihidróxidos se forma rápidamente sobre la superficie metálica, pero requiere tiempos de inmersión largos para alcanzar el estado estacionario que permita una mayor protección (Eliassen, 1956) (Fontana, 1978) (Al-Moubaraki, 2015).

Influencia de las condiciones de flujo

Las condiciones de flujo afectan la velocidad de corrosión en la medida en que permitan el transporte de oxígeno disuelto a la superficie del metal o remuevan los productos de corrosión depositados sobre la misma (Eliassen, 1956).

En líneas generales, en aguas estancadas, se promueve la corrosión localizada. A velocidades moderadas, se han encontrado resultados contradictorios. Inicialmente, el movimiento del agua aumenta la velocidad de corrosión ya que favorece la llegada de oxígeno a la superficie metálica (Whitman, 1926). Sin embargo, en otros estudios se demuestra que al aumentar la velocidad de flujo, disminuye la corrosión ya que se favorece la formación de una capa protectora (Eliassen, 1956) (Copson, 1952). Finalmente, a flujos turbulentos generados por elevadas velocidades, puede perderse la capa protectora por desprendimiento causado por corrosión-erosión y aumentar la velocidad de corrosión (Deberry, 1982) (Singley, 1984). La **Figura 2.9** ilustra esta tendencia.

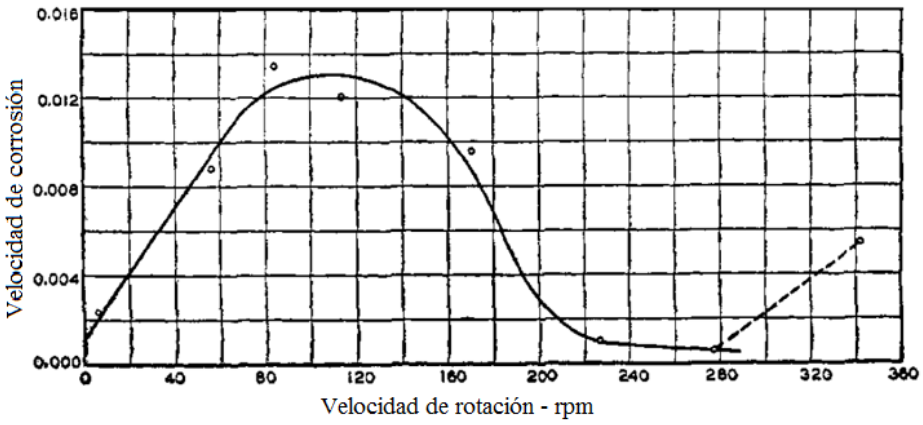


Figura 2.9: Efecto de la velocidad de corrosión en aceros de bajo carbono en agua aireada luego de 24h de inmersión (Roetheli, 1931)

Los efectos de la velocidad de flujo sobre la corrosión son variados y, en muchos casos, contradictorios ya que la hidrodinámica se correlaciona con otros factores como el oxígeno disuelto en la superficie del metal. En este contexto, un aumento en las velocidades de flujo del medio podría tener un efecto favorable sobre la corrosión del acero en agua dulce al fomentar la formación de productos de corrosión más protectores que disminuyan la velocidad del daño.

Influencia de la Temperatura

La temperatura tiene una influencia sobre otras variables en el sistema corrosivo, entre las cuales destacan la solubilidad de las especies presentes en el medio (oxígeno disuelto, sales disueltas), la afectación del pH y de la alcalinidad, etc (Hackerman, 1952). Ejemplo de ello, se muestra en la **Figura 2.10**, donde se muestra el efecto de la temperatura sobre la concentración de oxígeno disuelto en un sistema abierto y en uno cerrado.

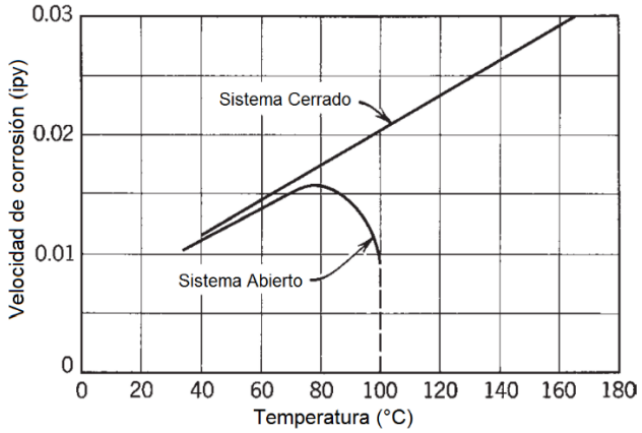


Figura 2.10: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero en agua aireada (Uhlig, 2008)

Si el mecanismo de corrosión está controlado por la difusión de oxígeno, la velocidad de corrosión se duplica por cada incremento de 30 °C a una concentración de oxígeno disuelto constante, lo que explicaría el crecimiento lineal inicial de ambas curvas en la **Figura 2.10**. En un sistema cerrado, la velocidad de corrosión incrementa con la temperatura, hasta consumir todo el oxígeno. Sin embargo, en un sistema abierto, la velocidad de corrosión del acero aumenta hasta alcanzar un máximo alrededor de 80 °C y luego disminuye debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua a altas temperaturas (Hackerman, 1952). No obstante, en sistemas de tratamiento y transporte de aguas dulces, las variaciones de temperatura son generalmente pequeñas, por lo que las modificaciones generadas por esta variable no tienen un efecto de mayor importancia sobre la corrosión del acero en este medio.

2.2.4. Mecanismo de corrosión del acero en agua dulce

En secciones anteriores, se ha visto la cantidad de variables que afectan el proceso corrosivo de un acero en agua dulce. Sin embargo, a pesar de que cada uno de estos factores son importantes en condiciones industriales, en este sistema, algunos de ellos, como el pH y la temperatura, son variables fijas (Wilson, 1923).

Se ha demostrado en varias investigaciones que las películas de oxihidróxidos formados sobre la superficie de un acero disminuyen la velocidad de corrosión. La efectividad de estas películas depende de su resistencia a la difusión de oxígeno, la cual está determinada por los compuestos que conforman la película y su uniformidad (Forrest, 1931). Las condiciones del medio, comentadas anteriormente, determinan los diferentes productos de corrosión. En ausencia de sales disueltas, éstos pueden ser óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos. En la mayoría, el hierro se encuentra como Fe^{III} y son estos compuestos lo que presentan una mayor estabilidad (Cornell & Schwertmann, 2003). Por otro lado, en presencia de cationes metálicos como Ca^{+2} o Mg^{+2} y en condiciones favorables, se pueden depositar sobre la superficie metálica capas de carbonatos. A continuación, se hace un resumen de las consideraciones termodinámicas y cinéticas de la corrosión del acero en agua dulce.

En presencia de Oxígeno Disuelto

El acero al carbono en contacto con el agua dulce se disuelve según la reacción de oxidación 2.14. En este tipo de medio corrosivo, la reacción de reducción es la del oxígeno disuelto (ecuación 2.5) que en medios neutros o alcalinos es la reacción catódica preponderante (Uhlig, 2008). Ésta puede verse acelerada por la cantidad de oxígeno disuelto en el medio y procederá tan rápido como el oxígeno alcance la superficie del metal (Cox, 1931).

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{+2} + 4e^{-} \qquad (2.14)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (2.5)$$

En contacto con agua y oxígeno, el hierro metálico es termodinámicamente inestable. Por ello, el hierro se oxida en el ánodo liberando iones Fe^{+2} y el oxígeno disuelto se reduce en el cátodo para formar iones hidroxilo (OH^{-}). Estos productos reaccionan para formar $Fe(OH)_2$ (hidróxido ferroso sólido) como producto de corrosión que se deposita sobre la superficie metálica (ecuación 2.15) y mantiene el pH adyacente a la superficie del acero cercano a 9,5 (Whitman, 1924). De esta manera, en la superficie del hierro en agua aireada el pH es siempre alcalino. El hidróxido ferroso forma la barrera física directamente en contacto con la superficie del metal a través de la cual los electrones deben migrar para que el O_2 se reduzca (Uhlig, 2008). No obstante, existe una competencia entre la disolución y precipitación de dicho hidróxido, la cual depende de la concentración de iones metálicos en solución y del pH del medio. Por ello, a pesar de que se deposita hidróxido sobre la superficie, parte de éste se disuelve liberando ciertos iones Fe^{+2} al

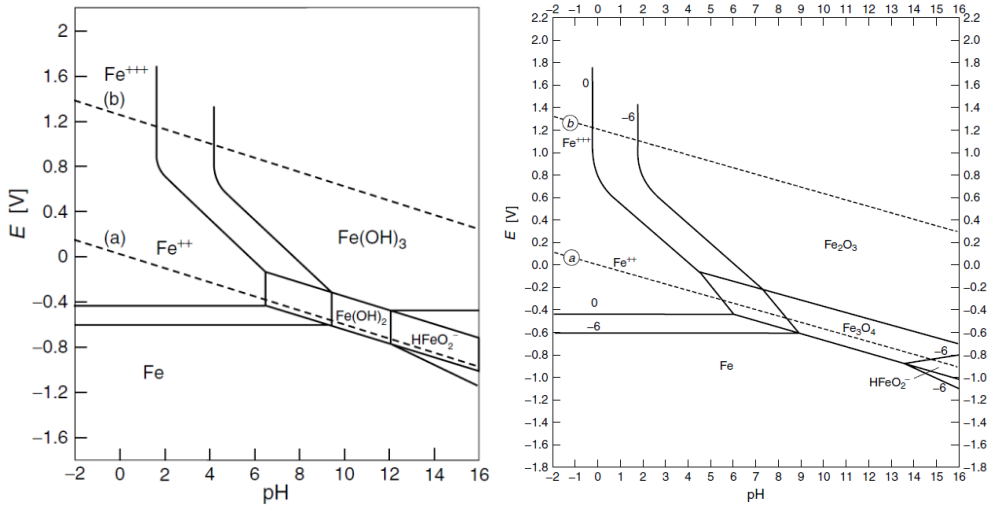
medio y el acceso al oxígeno disuelto permite que estos iones se oxiden formando hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) casi inmediatamente, según la ecuación 2.16 (Tamura, 2008).

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2 \qquad (2.15)$$

$$Fe^{+2} + 2OH^- + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \qquad (2.16)$$

Este mecanismo es consistente con el diagrama de Pourbaix de la **Figura 2.11.a**, en el que se observa la formación de $Fe(OH)_2$ o de $Fe(OH)_3$ en el rango de pH entre 8 y 10 dependiendo del poder oxidante del oxígeno disuelto. Dicho rango se ve modificado por la concentración de iones de hierro presente en el medio. Así, a medida que aumenta la concentración de iones de hierro, el rango de estabilidad de los hidróxidos aumenta.

Posteriormente, el hidróxido férrico se deshidrata, incluso en agua, formando oxihidróxidos FeOOH poco solubles, siendo la forma α-FeOOH (goetita) la más estable (Uhlig, 2008) (Tamura, 2008). Este proceso continúa hasta que toda la capa de $Fe(OH)_3$ se transforme a goetita, formando una película compacta y poco soluble (Tamura, 2008). A juzgar por el diagrama de Pourbaix de la **Figura 2.11.b**, en un rango de pH entre 8 y 13, se esperaría que la superficie del acero en condiciones exsitu se recubra de una película de al menos dos capas de óxidos de hierro con diferentes estados de oxidación: magnetita y hematita (Fe_3O_4 y α-Fe_2O_3) (Cornell & Schwertmann, 2003).



a) b)

Figura 2.11: Diagrama Potencial-pH del acero a) hidróxidos en agua; b) óxidos de hierro a 25°C (Bard & Stratmann, 2003)

En presencia de iones en solución

Iones Cloruros

La presencia de los iones cloruros en aguas dulces genera una competencia entre dicho ión y los iones hidroxilo para recombinarse con los cationes metálicos (Sato, 1989). En consecuencia, se modifica la morfología de la capa de productos de corrosión formada y, por lo tanto, su carácter protector. En este caso, el NaCl se disocia en agua liberando Na^+ y Cl^- al medio. Los aniones Cl^- compensan la carga positiva del Fe^{+2}; mientras que los cationes Na^+ compensan la carga negativa de OH^-, favoreciendo la formación de NaOH en el cátodo y de $FeCl_2$ en el ánodo, según las ecuaciones 2.17, 2.18 y 2.19 (Tamura, 2008).

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \quad (2.17)$$

$$Na^+ + OH- \rightarrow NaOH \quad (2.18)$$

$$Fe^{+2} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2 \quad (2.19)$$

$$NaOH + FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 + NaCl \quad (2.20)$$

Los productos de estas reacciones difunden en la solución e interactúan entre sí relativamente lejos de la superficie. De esta manera, el hidróxido ferroso que precipita, según la ecuación 2.20, no provee una barrera protectora y el oxígeno disuelto puede difundir fácilmente hasta la superficie del metal, favoreciendo la corrosión (Uhlig, 2008). Con el tiempo de inmersión, este hidróxido se oxida a hidróxido férrico el cual, posteriormente, se hidroliza formando γ-FeOOH, en acuerdo con el diagrama de Pourbaix del hierro en presencia de iones cloruros que se muestra en la **Figura 2.12**.

Debido a las características de este medio, esta capa es más defectuosa que la formada en presencia de oxígeno disuelto únicamente y es propensa a sufrir ataque por iones cloruro. Esto promueve la aparición de defectos en la capa, como grietas o poros, que actúan como canales que conectan la superficie del metal con el electrolito, favoreciendo un ataque localizado. En la picadura, se genera un microclima ácido que imposibilita la regeneración del $Fe(OH)_2$ y, por ello, las partículas se dispersan en el agua. Algunas se transforman a akaganeita (β-FeOOH), dependiendo de la concentración de iones cloruros. Las partículas restantes son expulsadas hacia la solución madre y precipitan como hidróxidos y oxihidróxidos sobre las capas de productos de

corrosión formadas inicialmente y se observan como manchas amarillas que salen del canal (Tamura, 2008).

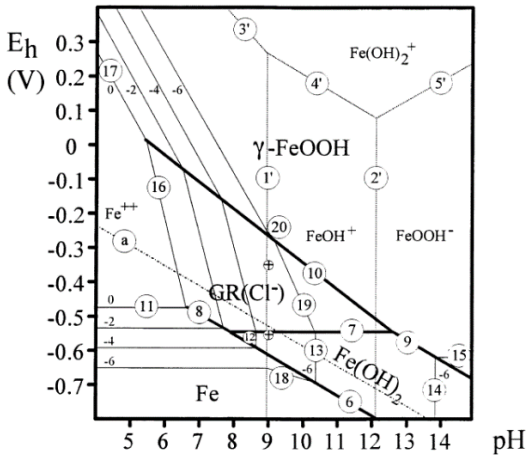


Figura 2.12: Diagrama de equilibrio E-pH del hierro en una solución acuosa en presencia de iones cloruros a 25 °C a una actividad de cloruros igual a 0,55 (1M KCl) (Refait, 1998)

En la literatura, se ha reportado la presencia de un óxido de hierro que se forma por procesos de hidrólisis y precipitación del $Fe(OH)_2$ en medios conteniendo iones cloruro. Se le ha denominado óxido verde clorado ($GR(CL^-)$) y su estructura presenta capas alternadas de hidróxidos de hierro y cloruros ($3Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_2Cl \cdot nH_2O$). Se reporta, también, que el GRI se oxida para formar lepidocrocita (γ-FeOOH). Ésta se disuelve y precipita nuevamente como un oxihidróxido férrico amorfo, el cual se convierte en goetita (α-FeOOH) por medio de una reacción en estado sólido en la intercara óxido/electrolito (Soare, 2010) (Misawa, 1974). En estas circunstancias, disminuye la disponibilidad de oxígeno en la intercara metal/oxihidróxido y se favorece la reducción de la lepidocrocita a magnetita (Fe_3O_4) (Soare, 2010). Sin embargo, la presencia de dicho óxido también ha sido reportada en la capa externa. Entonces, su aparición se asocia a la oxidación directa del óxido verde clorado a velocidades de oxidación lentas (Soare, 2010) (Cornell & Schwertmann, 2003).

Cationes de Calcio

En presencia de iones de calcio, éstos se recombinan con otras especies para dar lugar a precipitados, siendo los carbonatos los más comunes. Para su formación se requiere CO_2 disuelto en las aguas dulces. Éste proviene de la atmósfera o de los mismos suelos y reacciona con el agua para producir ácido carbónico (H_2CO_3) (ecuación 2.21). Este ácido se disocia fácilmente para formar iones bicarbonato que reaccionan con los cationes metálicos de calcio presentes en el agua para producir carbonato de calcio (ecuaciones 2.22 y 2.23) (Hem, 1970).

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3\,(aq)} \quad (2.21)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+ \quad (2.22)$$

$$Ca^{+2} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (2.23)$$

Estas sales poseen una baja solubilidad y precipitan sobre la superficie del acero en condiciones específicas de pH y temperatura. Así, existe un pH donde el carbonato de calcio sólido está en equilibrio con el agua y, por lo tanto, a valores de pH mayores precipita una capa de $CaCO_3$ sobre el acero (Uhlig, 2008). Sumado a esto, un aumento en la temperatura, también favorece la precipitación de estas especies. Finalmente, dependiendo de su deposición, la formación de carbonatos pudiera proporcionar protección o acentuar problemas de corrosión localizada tipo hendidura (Hem, 1970).

En Presencia de Microorganismos

El acero al carbono es uno de los materiales más comunes en sufrir corrosión por microorganismos. En aguas naturales, éstos se adhieren a la superficie, crecen y se reproducen; su presencia y los productos generados durante su proceso metabólico modifican el electrolito adyacente al metal y pueden conducir a distintos mecanismos de corrosión (Little & Wagner, 1991).

El mecanismo más común consiste en la oxidación del hierro Fe^{+2} a Fe^{+3} por acción de las bacterias adheridas a la superficie. De esta manera, comienza la formación de depósitos de hidróxidos de hierro, conocidos como tubérculos. Las zonas inmediatamente debajo de estos depósitos actúan como ánodos cuya superficie es pequeña en comparación con la del cátodo, generando pilas de aireación diferencial que conllevan a picaduras severas. Ligeros movimientos del agua favorece la disponibilidad de nutrientes para las bacterias y, por lo tanto, se reproducen más colonias de microorganismos (Little & Lee, 2009). De esta manera, la presencia de microorganismos puede acentuar problemas de corrosión localizada que se suman a los mecanismos comentados anteriormente.

2.2.5. Caracterización de los productos de corrosión formados sobre el acero en contacto con agua dulce

Los parámetros comentados a lo largo de esta sección no sólo tienen un efecto en la composición de los productos de corrosión del acero, sino también sobre la morfología que éstos

pueden tener. Frecuentemente, los productos de corrosión no tienen una estructura típica de óxidos de hierro y, por lo tanto, su caracterización es complicada.

Varios autores han estudiado los productos de corrosión formados al exponer el acero al carbono a diferentes medios corrosivos a ciertas velocidades de flujo y tiempos de inmersión por medio de técnicas electroquímicas como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) (Duprat, 1985) (You, 1993), Voltamperometría o Cronopotenciometría. Sin embargo, estas técnicas sólo permiten caracterizar el sistema electroquímico y no son suficientes para determinar la composición de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal ni observar su morfología. Es por ello que investigadores posteriores han hecho uso de técnicas de caracterización más sofisticadas para determinar la composición de la capa de productos de corrosión. Entre estas técnicas se encuentra la Difracción de Rayos X (Takahashi, 2005); sin embargo, en muchos casos, estas capas son tan finas que se requieren técnicas que permitan un análisis químico superficial (Cornell & Schwertmann, 2003), como análisis mediante Espectroscopia de Fotoelectrones (XPS) (Ochoa, 2004), Espectroscopía Mössbauer (Oh, 1998) y Espectroscopía Raman (Soare, 2010). En efecto, se ha encontrado que la película pasiva del hierro tiene aproximadamente 2-3 nm de espesor y está conformada por dos capas, una de magnetita (Fe_3O_4) y la otra de hematita (α-Fe_2O_3) (Cornell & Schwertmann, 2003). Sin embargo, en contacto con una fase acuosa, se ha determinado que dicha capa está compuesta en su mayoría por óxidos y oxihidróxidos de hierro, siendo una capa interna de magnetita y una externa de maghemita (γ-Fe_2O_3) o lepidocrocita (γ-FeOOH) (Waseda & Suzuki, 2006).

Sin embargo, dicha capa pasiva formada sobre la superficie del hierro no es estable y por lo tanto, no suele mantenerse por largos períodos de tiempo (Waseda & Suzuki, 2006) dando lugar a una mezcla de oxihidróxidos denominada herrumbre en la cual se han observado la lepidocrocita (γ-FeOOH), goetita (α-FeOOH) y magnetita y, en ambientes con altos porcentajes de iones cloruro, la akaganeita (β-FeOOH) (Antunes, 2014). La composición de los productos formados y sus porcentajes en fase dependen de factores físico-químicos del proceso corrosivo (la composición del electrolito, el pH, el tiempo de exposición, etc), de allí la importancia de estudiar la influencia de cada uno de estos factores (Soare, 2010).

Cornell y Schwertmann (2003) dedican un capítulo completo en su libro “The Iron Oxides” a las diferentes morfologías que adquieren los óxidos de hierro en condiciones controlada de laboratorio. Sin embargo, las fases formadas en el acero expuesto a condiciones atmosféricas o en

aguas naturales presentan imperfecciones en sus estructuras y divergen de las estructuras cristalinas ideales obtenidas en laboratorios (Waseda & Suzuki, 2006). En la **Tabla 2.2**, se presentan las morfologías típicas obtenidas en laboratorios reportadas por Cornell y Schwertmann (2003) y aquellas observadas por Raman, A. (1989) en distintas condiciones. Dichas morfologías fueron observadas también por Alcántara (2016) utilizando un microscopio electrónico de barrido.

Tabla 2.2: Morfologías principales de los óxidos de hierro. Modificado de (Alcántara, 2016)

Óxido de Hierro	**Morfología**	
	Cornell y Schwetmann	**Raman, A.**
Lepidocrocita (γ-FeOOH)	Listones	Granos de arena. Placas gruesas, torcidas.
Goetita (α-FeOOH)	Acicular	Agujas o Whiskers. Panal de abejas, nido de pájaro. Plumas o vidrio roto. Motas de algodón. Placas con bordes filosos.
Akaganeita (β-FeOOH)	Cilíndricas	-
Magnetita (Fe_3O_4)	Octohédrica	Capas oscuras y planas. Tipo dona.

Esto demuestra que la película de óxi/hidróxidos formada sobre el acero al carbono expuesto a la atmósfera o en aguas naturales es una combinación de varios tipos de oxihidróxidos, que se forman unos cerca de otros y al mismo tiempo. La morfología y tamaño de los cristales está gobernada por las diferentes velocidades de crecimiento y depende de muchos factores: el arreglo de los átomos en el cristal, cambios en el medio electrolítico, disponibilidad de aniones/cationes en la interfase metal/electrolito, etc (Cornell & Schwertmann, 2003).

Finalmente, como se ha visto a lo largo de este capítulo, el acero al carbono en contacto con agua dulce está expuesto a una serie de mecanismos de degradación que actúan de forma simultánea. Por ello, es necesario aislar las variables y evaluarlas por separado para estudiar la influencia que cada una de éstas pueda tener sobre la composición y morfología de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie metálica.

2.3. TÉCNICAS DE ESTUDIO

2.3.1. Técnicas de medición electroquímicas

Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)

Un electrodo de disco rotatorio (EDR) permite estudiar los fenómenos difusionales y de transporte de materia al fijar la hidrodinámica del sistema y aproximarla a las condiciones reales de operación. Esta técnica consiste en un electrodo cilíndrico recubierto en toda su longitud por un material aislante, con el objetivo de exponer sólo la sección transversal de la barra a la solución electrolítica. Esta barra se conecta a un motor que rota a cierta frecuencia, f en revoluciones por minuto (rpm) (Bard & Faulkner, 2001).

La rotación de la barra cilíndrica provoca una agitación constante y homogénea, permitiendo la renovación del fluido y asegurando la efectiva difusión de las especies en la solución a la superficie del electrodo (**Figura 2.13**). Dependiendo de la velocidad de rotación seleccionada, el flujo puede ser laminar o turbulento. El uso de este dispositivo para la realización de mediciones electroquímicas es de utilidad a la hora de obtener datos cuantitativos ya que las ecuaciones hidrodinámicas y difusionales están bien definidas para esta configuración (Bard & Faulkner, 2001).

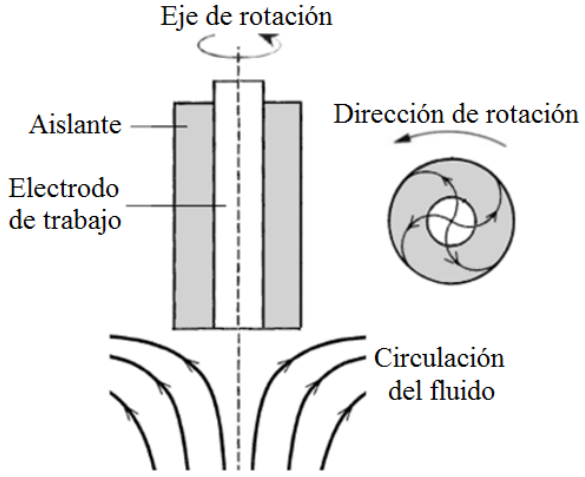


Figura 2.13: Esquema de flujo durante la rotación de un EDR.

En la presente investigación, el EDR fue utilizado con la finalidad de evaluar la influencia de los fenómenos difusionales sobre el mecanismo de formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero XC35 a tres velocidades de rotación distintas: 100, 1000 y 2000 rpm. A dichas velocidades se mantiene el régimen laminar sobre la superficie del electrodo.

Cronopotenciometría

Esta técnica electroquímica consiste en la medición continua del potencial que adquiere el sistema metal/electrolito en función del tiempo. El potencial de corrosión se determina en condiciones de circuito abierto y es medido con respecto a un *electrodo de referencia*, el cual presenta un potencial constante y no sufre modificaciones. Por esta estabilidad, cualquier cambio en el potencial del sistema corresponde a una contribución del *electrodo de trabajo* suministrando información sobre la capacidad de este electrodo de reaccionar electroquímicamente con el medio circundante (ASMInternational, 1992). Estas mediciones del potencial de corrosión (E_{corr}) en función del tiempo permiten caracterizar el sistema electroquímico.

En el presente trabajo, la cronopotenciometría se utilizó con la finalidad de estudiar la variación del potencial a circuito abierto con las velocidades de rotación durante el tiempo de inmersión y relacionarlo con la cinética de corrosión.

Voltamperometría o Curvas de Polarización

La técnica de voltamperometría consiste en someter al electrodo de trabajo a un potencial variante con el objetivo de obtener una respuesta eléctrica. Para cada valor de potencial se obtiene un valor de corriente y estos datos permiten construir una curva de corriente en función del potencial, conocida generalmente como curva de polarización (**Figura 2.4**). Dicha curva representa el comportamiento electroquímico del sistema. La forma que adquiere la curva permite determinar parcialmente el mecanismo que controla el proceso corrosivo; es decir, si el sistema está controlado por fenómenos de transferencia de carga o por transporte de masa. Además, el trazado de las curvas de polarización permite calcular la corriente de corrosión i_{corr} a partir de la ecuación Stern-Geary (ASMInternational, 1992) cuyo valor es proporcional a la velocidad de corrosión del sistema.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \qquad (2.24)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, obtenidas de las curvas de polarización y R_p, la resistencia a la polarización del electrodo, obtenida, en esta investigación, por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta técnica de medición electroquímica consiste en aplicar una diferencia de potencial

eléctrico a una celda electroquímica y, paralelamente, medir la corriente generada como respuesta del sistema. Por lo general, se utilizan pequeñas señales de excitación con el objetivo de obtener una respuesta pseudo-lineal de la celda. De esta manera, si se aplica un potencial sinusoidal, la respuesta a dicho potencial será, de igual forma, una señal sinusoidal con la misma frecuencia pero desfasada.

De forma análoga a la Ley de Ohm, el cociente entre la señal de excitación en función del tiempo y la respuesta del sistema es la impedancia de la celda electroquímica, Z (Bard & Stratmann, 2003). La impedancia del sistema se representa como un número complejo con magnitud Z_0 y cambio de fase ϕ, así:

$$Z\,(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 sin(\omega t)}{I_0\,\mathrm{sin}(\omega t - \phi)} = Z_0(\cos\phi + j sen\phi) \qquad (2.25)$$

donde E_0 es la amplitud de la señal; I_0, la magnitud de la corriente de respuesta y ω, la frecuencia radial (donde $\omega = 2\pi f$, con f en Hz).

Dicha expresión está compuesta por una parte real y una imaginaria. Si la parte real se traza en el eje X y la imaginaria en el eje de las ordenadas, se obtiene un gráfico en las coordenadas de Nyquist. En éste, cada punto de la curva representa la impedancia registrada para la frecuencia seleccionada (Bard & Stratmann, 2003).

En coordenadas de Nyquist, el diagrama de impedancia obtenido para un sistema controlado por transferencia de carga tiene la forma de un semicírculo perfecto con respecto al eje real (**Figura 2.14**). De esta manera, el límite de alta frecuencia ($\omega=\infty$) corresponde al valor de la resistencia del electrolito R_Ω y el límite de baja frecuencia ($\omega=0$), al valor de la resistencia a la transferencia de carga en la interfase metal/electrolito ($R_{tc} = R_p + R_\Omega$). Sin embargo, dependiendo del sistema de estudio pueden obtenerse distintos tipos de diagramas (Stansbury, 2000).

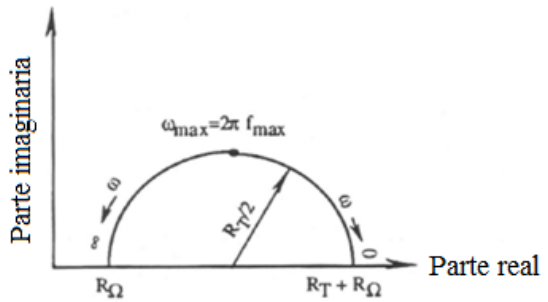


Figura 2.14: Representación de la impedancia electroquímica de un sistema controlado por transferencia de carga (Bello, 2009)

En general, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ofrece ciertas ventajas con respecto a otras técnicas de caracterización electroquímica. Por ejemplo, por medio de los diagramas de impedancia es posible determinar los parámetros característicos de un sistema electroquímico (resistencia del electrolito, a la transferencia de carga, resistencia de una película, etc). También, la forma de dichos diagramas permite determinar el mecanismo de ocurrencia del proceso corrosivo que actúa sobre el sistema. Gracias a ello, es posible estudiar los efectos que ejercen alteraciones sobre las condiciones de estudio, bien sea la temperatura, el pH, las condiciones hidrodinámicas, el tiempo de inmersión o las características de la interfase metal/electrolito, entre otras. Sin embargo, la interpretación de los diagramas puede ser complicada en sistemas poco conocidos (Bard & Stratmann, 2003).

En el presente trabajo de investigación, se utilizó esta técnica para evaluar la influencia de la velocidad de rotación del electrodo sobre la capa de productos de corrosión formados en la superficie del acero al carbono y sobre el mecanismo del proceso corrosivo del sistema.

2.3.2. Técnicas de caracterización de productos de corrosión

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-FEG) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos de caracterización disponibles más versátiles para examinar y analizar las características microestructurales de objetos sólidos. Su mayor utilidad reside es su alta resolución, la cual puede alcanzar valores de hasta 1 nm. También, permite observar imágenes tridimensionales como resultado de su alta profundidad de foco y de la diferencia de contraste entre las señales que se obtienen al examinar la muestra. (Goldstein, 1992). Los componentes básicos son un cañón de electrones que actúa como emisor de energía (1-40 KeV); los lentes, cuya función es focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones para maximizar la resolución ($d < 10$ nm); los sistemas de detección de las diferentes señales y los tubos de rayos catódicos que permiten mostrar la imagen en una pantalla. El equipo trabaja bajo condiciones de vacío (Goldstein, 1992).

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra. Dicha interacción genera diferentes señales que, con los detectores adecuados, permite construir una imagen y revelar información de la naturaleza del espécimen bajo estudio. Estas señales provienen del cambio en la trayectoria o en la energía de los electrones incidentes. Si el electrón desvía su trayectoria al chocar con la muestra, pero manteniendo su energía cinética, sufre

dispersión elástica. La señal más característica son los electrones retrodispersados. Por otra parte, si los electrones transfieren toda su energía o parte de ella a los átomos de la muestra al momento del encuentro, ocurriría una dispersión inelástica. Las señales características de este tipo de interacción son los electrones secundarios y los rayos X (Goldstein, 1992).

Los electrones retrodispersados inciden en la muestra y difunden a través de ella cambiando su trayectoria hasta que éstos escapan nuevamente por la misma superficie por la que entraron. La señal que brinda este tipo de interacción proporciona principalmente información cualitativa acerca de la composición en relación con el número atómico. La cantidad de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico, es por ello que átomos con mayores números atómicos se observan más brillantes (mayor intensidad) que aquellos con números atómicos menores. Esto proporciona una imagen de contrastes en composición. Los electrones penetran una cierta distancia dentro de la muestra, lo que, por una parte, permite estudiar detalles de la sub-superficie; pero, por otra, dificulta el estudio superficial (Goldstein, 1992).

En cuanto a los electrones secundarios, éstos se tratan de electrones emitidos con una energía menor a 50 eV desde la muestra al momento del choque. La emisión de este tipo de señal depende de la condición superficial debido a la pérdida de energía cinética que sufren al penetrar en la muestra; de hecho, los electrones secundarios no tienen la capacidad de viajar subsuperficialmente. Por ello, sólo es posible la formación de la imagen de la morfología superficial muy parecida a la que vería el ojo humano (Goldstein, 1992).

Por último, la señal de rayos X provee espectros e imágenes de los elementos químicos presentes en la muestra cuando el haz de electrones interactúa con los electrones de los átomos en la muestra, provocando que éste se mantenga en un estado excitado y genere la emisión de rayos X característicos. Por esta razón, es posible realizar un análisis químico semi-cuantitativo de los elementos y sus concentraciones (Goldstein, 1992).

En este trabajo de investigación, el microscopio electrónico de barrido permitió realizar un estudio exhaustivo de los productos de corrosión depositados sobre la superficie del metal. Se utilizó un cañón de electrones de emisión de campo ya que éste permite una mayor resolución y un mayor aumento de las imágenes. Sumado a esto, se realizó una espectroscopia de energía dispersiva para obtener información semi-cuantitativa que permitiera identificar los posibles productos de corrosión formados sobre la superficie.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1. Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo (ET) consistió en un cilindro de acero al carbono AFNOR XC35 (equivalente al AISI 1035) de un centímetro de diámetro cuya composición química se presenta en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1: Composición química del acero al carbono XC35 en porcentaje en peso

C	Mn	Si	P	S	Fe
0,35	0,65	0,25	0,035	0,035	98,68

Este acero presenta la microestructura característica de un acero ferrítico-perlítico, tal como se muestra en **Figura 3.1**. En dicha microfotografía, las regiones claras corresponden a la fase α (ferrita proeutectoide) y las zonas oscuras corresponden a la mezcla eutectoide (perlita) compuesta por láminas intercaladas de fase α y cementita (Fe_3C) (ASM International Handbook: Metallography and Microstructures, 1992).

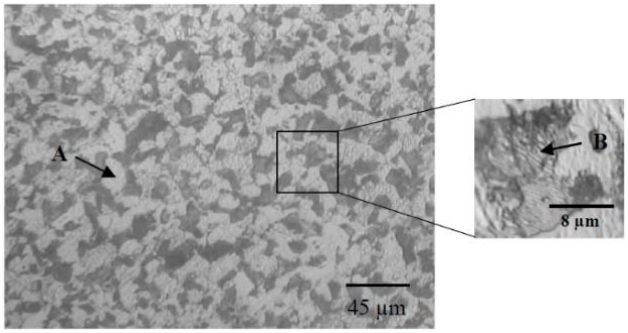


Figura 3.1: Fotomicrografía del Acero al Carbono XC35. Se observa: (A) ferrita proeutectoide; (B) perlita

3.1.2. Electrodo de referencia y electrodo auxiliar

Un electrodo de calomelano saturado (ECS) fue utilizado como electrodo de referencia

para realizar las mediciones electroquímicas. Éste consiste en una semi-celda de mercurio puro envuelto por una capa de cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) poco soluble, denominado calomel. Una pared de vidrio separa la semi-celda (Hg/Hg_2Cl_2) de una solución de cloruro de potasio. Un hilo de platino permite el contacto eléctrico con el circuito externo. Este electrodo presenta un potencial +0,242 V en relación al electrodo estándar de hidrógeno (Uhlig, 2008).

El electrodo auxiliar empleado durante los ensayos electroquímicos fue una malla de platino de aproximadamente 20 cm^2 de superficie. El contacto eléctrico entre el potenciostato y la malla se debe a dos alambres de platino soldados a ella.

3.1.3. Solución electrolítica

El medio electrolítico está constituido por una solución de NaCl (200 mgL^{-1}) en contacto con aire a temperatura ambiente. Se utiliza esta solución por ser una simplificación de la composición de las agua naturales. Su elección obedece los siguientes criterios: su conductividad es similar a la de las aguas dulces, debido a la concentración de iones cloruro; el principal agente corrosivo es el oxígeno disuelto; y la composición química es fácilmente reproducible en el laboratorio (Duprat, 1985). El pH inicial se ajustó a un valor de 10 mediante la adición de NaOH.

3.1.4. Celda electrolítica

Una representación esquemática de la celda electrolítica utilizada para la realización de este estudio se muestra en la **Figura 3.2**. Ésta consiste en un envase de vidrio PYREX con una capacidad de 400 cm^3 aproximadamente. La tapa de la celda está elaborada en Plexiglás, presenta un orificio concéntrico a través del cual se introduce el electrodo de trabajo y otros dos pequeños que permiten fijar el electrodo auxiliar de forma concéntrica al electrodo de trabajo. Dicha celda posee dos entradas laterales, en una de ellas se introduce el electrodo de referencia.

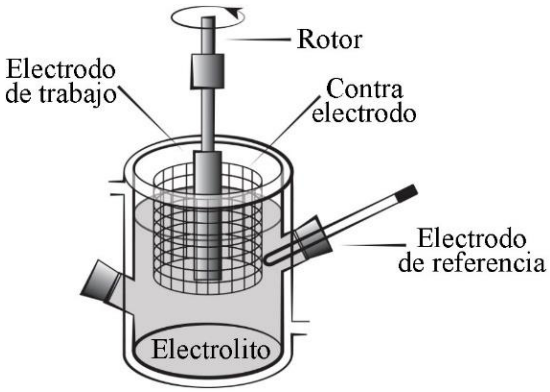


Figura 3.2: Representación esquemática de la celda electrolítica

3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparación de la solución de NaCl 200 mgL^{-1} para los ensayos electroquímicos

Se pesaron 200 mg de NaCl de grado analítico en una balanza analítica marca Sartorius Analytic modelo A200S. Se disolvió en agua destilada los 200 mg de NaCl en un beaker de 200 ml y se trasvasó a un balón aforado de 1 L. Se enjuagó el beaker con agua destilada y la solución también fue trasvasada al balón aforado y se agitó. Este procedimiento se repitió 3 veces para garantizar que no quedaran residuos de NaCl en el beaker. Finalmente, se completó el volumen de aforo con agua destilada.

Antes de cada ensayo electroquímicos, se aseguró que el valor de pH de la solución electrolítica fuera de 10 utilizando un pHmetro analógico marca Corning pHmeter modelo 10 luego de ser calibrado con una solución buffer a pH = 10 marca Scharlau.

3.2.2. Protocolo experimental para los ensayos electroquímicos

Limpieza de la celda electrolítica

La celda fue lavada con agua y jabón, curada con agua destilada y secada con aire frío antes de cada ensayo para asegurar la limpieza de la misma y evitar la presencia de posibles impurezas en la solución electrolítica.

Preparación del electrodo

El cilindro de acero XC35 empleado como electrodo de trabajo fue recubierto a lo largo de toda su superficie longitudinal con un polímero termoencogible a fin de exponer únicamente la sección transversal de la probeta al medio corrosivo. La barra de acero se cubrió con un tubo de dicho polímero y el conjunto se calentó en una estufa a 120° por 30 minutos, de esta forma el calor es aplicado de forma homogénea sobre toda la superficie. Una vez alcanzada la completa adhesión del polímero a la barra de acero, el electrodo se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se cortó el sobrante a nivel de la superficie.

La preparación superficial del electrodo se realizó justo antes de los ensayos electroquímicos. La superficie transversal de la barra de acero se desbastó en una pulidora de disco rotatorio usando una serie de papeles de carburo de silicio de diferentes granulometrías: 400, 600, 800 y 1200. Finalmente, la superficie del electrodo se limpió con agua destilada, se limpió la superficie con etanol y se secó con aire tibio.

Cronopotenciometría

La **Figura 3.3** muestra el montaje experimental para la realización de los ensayos de caracterización electroquímica del sistema acero XC35/200 mgL^{-1}NaCl. Los electrodos se acoplaron a un dispositivo rotatorio marca EG&G PARC model 616 RDE a fin de controlar la hidrodinámica del sistema. Esta técnica se utilizó para obtener una evolución del potencial de corrosión del electrodo en función del tiempo de inmersión (2 h) en la solución electrolítica a diferentes velocidades de giro: 100, 1000 y 2000 rpm. Se realizaron 3 ensayos a cada velocidad para asegurar la reproducibilidad del sistema.

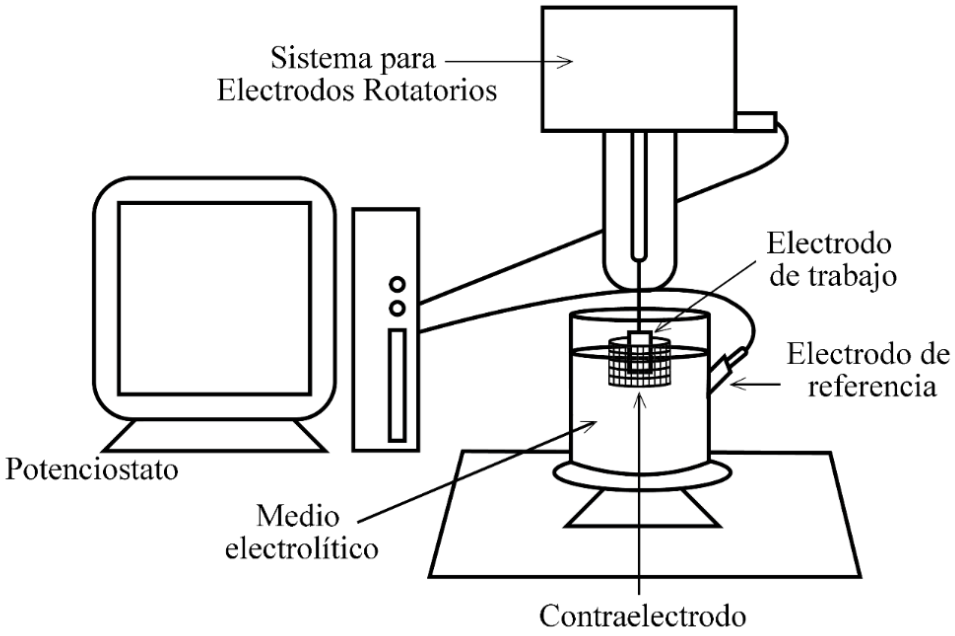


Figura 3.3: Montaje Experimental para el ensayos de electroquímicos en un equipo para Electrodo de Disco Rotatorio

Se registraron los datos del potencial de corrosión del electrodo con respecto al tiempo utilizando la opción "DC Corrosion" y la función "Corrosion Potencial" del software Gamry Frameworks. Todos los ensayos de cronopotenciometría se realizaron tomando mediciones cada 30 segundos durante el tiempo del ensayo.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

El registro de los datos de impedancia se realizó con un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302 al potencial de corrosión luego de dos horas de inmersión con el objetivo de obtener información sobre las propiedades de los productos de corrosión

formados sobre la superficie metálica. Los diagramas se obtuvieron bajo control potenciostático fijando una amplitud de perturbación de 10 mV y tomando 8 puntos por década para un rango de frecuencias entre 100 kHz y 10 mHz.

Voltamperometría

Una vez culminado el ensayo de EIS, se procedió a realizar una curva de polarización potenciodinámica siguiendo el protocolo utilizado en investigaciones anteriores (Ochoa, 2004) (Bello, 2009) (Bello, 2015): barrido entre -1,2 y 0,1 V/ECS a una velocidad de 0,2 mV/s. Las curvas se construyeron describiendo primero la cinética catódica y luego la cinética anódica. Esto con el objetivo de analizar los mecanismos de corrosión que controlan ambas cinéticas.

3.2.3. Evaluación superficial del electrodo de trabajo

Caracterización macroscópica

Se hicieron fotografías de los electrodos de trabajo luego de la realización de los ensayos electroquímicos de cronopotenciometría. Las imágenes se tomaron con la cámara Motorola XT1068 con el objetivo de observar la superficie del electrodo luego de las diferentes condiciones hidrodinámicas a dos horas de inmersión en la solución corrosiva. De esta manera, se obtuvo una idea cualitativa de la relación entre las condiciones hidrodinámicas y la cantidad de productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.

Caracterización microscópica

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo de la marca FEI, modelo Inspect F50 y se realizó un análisis mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Se utilizó esta técnica con la finalidad de caracterizar los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero luego de dos horas de inmersión en la solución electrolítica a cada velocidad de rotación. Para realizar este análisis se requiere que las muestras sean conductoras; por ello fue necesario realizar un “sputtering” con oro (Equipo Balzers 01120A) para recubrir la superficie y favorecer la conductividad eléctrica de los productos de corrosión, los cuales son aislantes por ser materiales cerámicos.

CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

4.1.1. Cronopotenciometría

El estudio se inició registrando la variación del potencial de corrosión del acero XC35 durante dos horas de inmersión en la solución electrolítica alcalina a diferentes velocidades de rotación. En la **Figura 4.1** se observan las curvas cronopotenciométricas para los ensayos a 100, 1000 y 2000 rpm. Los ensayos se realizaron por triplicado, lo que permite obtener las barras de error, y se reportaron las curvas más representativas. Los valores de potenciales de corrosión obtenidos luego de dos horas de inmersión se presentan en la **Tabla 4.1**.

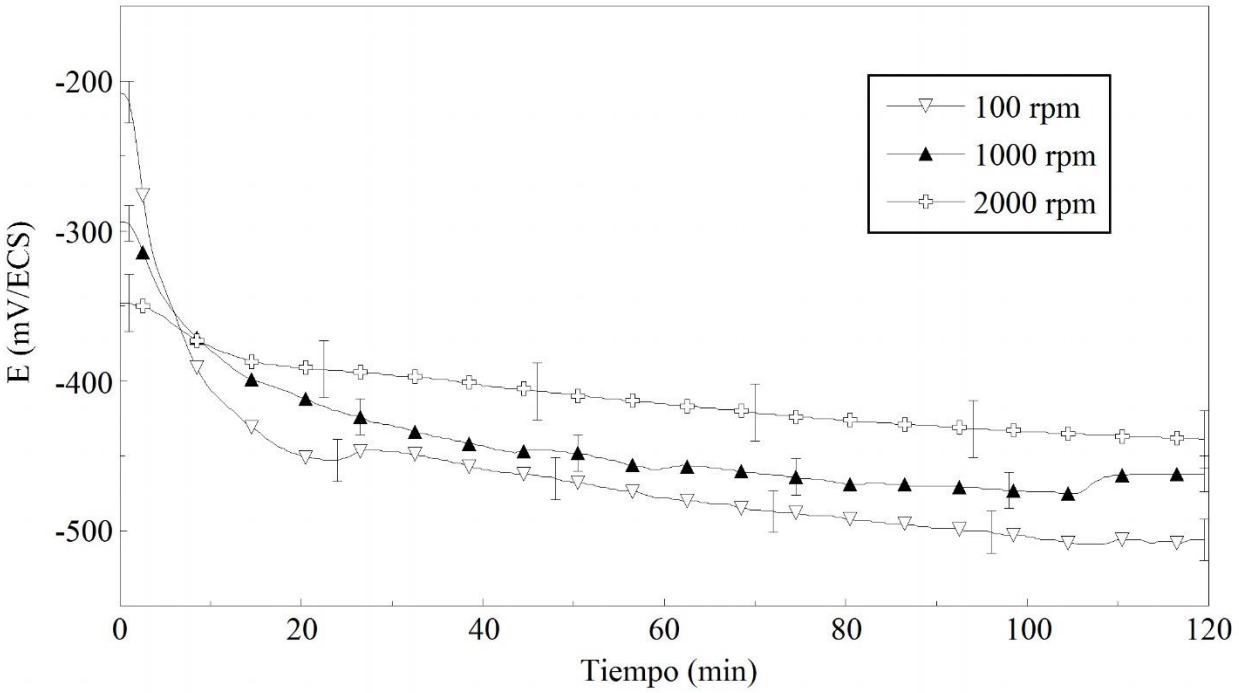


Figura 4.1: Curvas potencial de corrosión vs. tiempo de inmersión obtenidas a diferentes velocidades de rotación para el electrodo de acero XC35 expuesto a la solución de NaCl 200 mg/L de pH 10

Tabla 4.1: Potenciales de corrosión luego de dos horas de inmersión en la solución electrolítica para diferentes velocidad de rotación

Velocidad (rpm)	**E_{corr} (mV/ECS)**	**E_{corr} (mV/EEH)**
100	-496 ± 14	-254 ± 14
1000	-456 ± 12	-214 ± 12
2000	-428 ± 19	-186 ± 19

En la **Figura 4.1** se observa la variación del potencial de corrosión tanto con el tiempo de inmersión como con la velocidad de rotación del electrodo de acero sumergido. En primer lugar, se puede observar que, independientemente de la velocidad de rotación, se produce un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos, a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este resultado sugiere que la disolución metálica ocurre de manera continua y que la corrosión progresa con el tiempo de inmersión (Duprat, 1985). En las etapas iniciales, la ocurrencia es rápida; sin embargo, a partir de la media hora de ensayo, el sistema tiende a alcanzar el estado estacionario (Sato, 1989).

Contrariamente, a medida que aumenta la velocidad de rotación y luego de dos horas de inmersión, el potencial de corrosión tiende a valores más positivos en acuerdo con lo observado por Duprat *et al* (1985). Como se muestra en la **Tabla 4.1**, la diferencia entre los potenciales de corrosión obtenidos entre 100 y 2000 rpm es superior a 50 mV, por lo que se infiere que las condiciones de flujo influencian la cinética del fenómeno corrosivo. Este resultado parece estar relacionado con la clásica afectación de la cinética catódica por acción de la agitación. En efecto, en la literatura se reporta que la disponibilidad de oxígeno disuelto aumenta con la velocidad de flujo, lo que favorece la reducción del mismo sobre la superficie metálica (Fontana, 1978) (Stansbury, 2000).

A fin de estudiar los productos de corrosión susceptibles a formarse bajo las condiciones experimentales, los potenciales de corrosión en relación al Electrodo Estándar de Hidrógeno se ubicaron sobre el diagrama de Pourbaix del sistema hierro/agua en presencia de iones cloruro (ver **Figura 4.2**). El análisis de la termodinámica del sistema sugiere la posibilidad de que, independientemente de la velocidad de rotación, la superficie metálica se recubra de un producto de corrosión de varias capas luego de dos horas de inmersión.: En la capa más cercana al metal se esperaría la formación de $Fe(OH)_2$, seguido del óxido verde clorado, $GR(Cl^-)$, y, finalmente,

la capa en contacto con la solución estaría compuesta por un oxi-hidróxido de hierro sólido (γ-FeOOH), conocido como lepidocrocita.

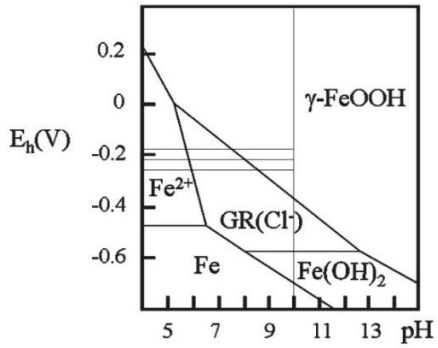


Figura 4.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua/cloruros considerando hidróxidos y oxi/hidróxidos como productos sólidos de corrosión a pH 10 (Waseda & Suzuki, 2006)

4.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A objeto de estudiar la capacidad protectora de los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica, se analizaron los diagramas de impedancia del sistema XC35/200mgL^{-1} NaCl a pH = 10 para tres velocidades de rotación: 100, 1000 y 2000 rpm (**Figura 4.3**). Los espectros se obtuvieron al potencial de corrosión luego de 2 horas de inmersión en la solución corrosiva, para cada condición hidrodinámica.

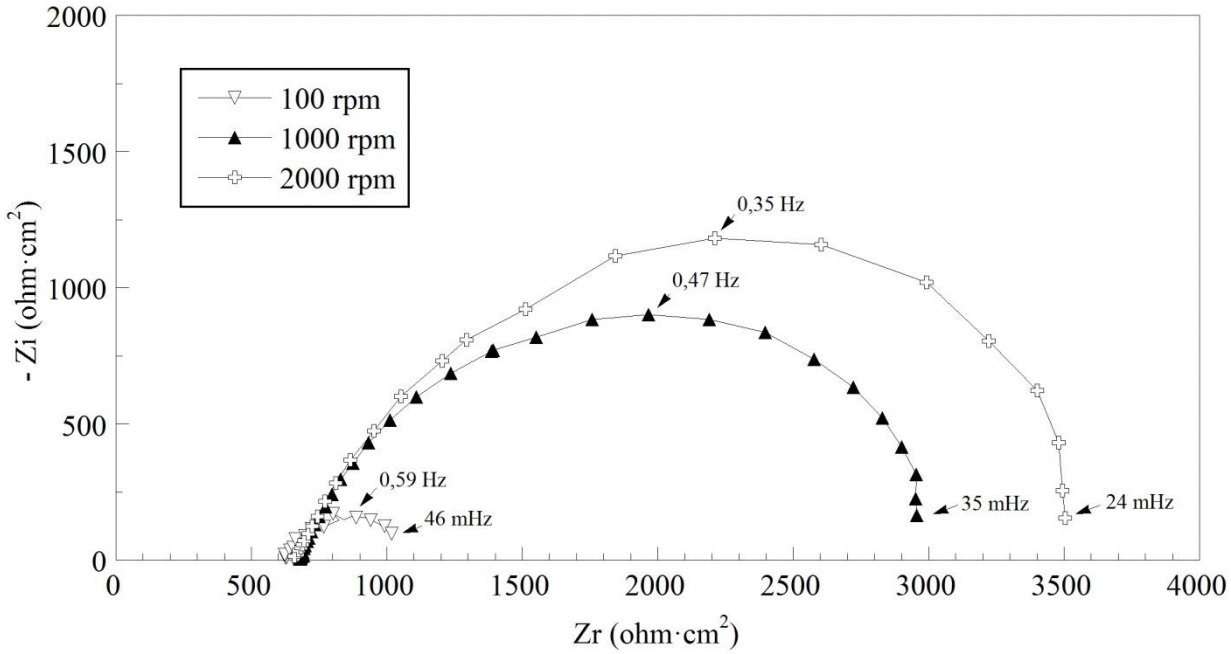


Figura 4.3: Diagramas de impedancia electroquímica obtenidos al potencial de corrosión luego de 2 horas de inmersión para un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl a pH = 10 a distintas velocidades de rotación a temperatura ambiente y sin desairear.

A altas frecuencias, todos los diagramas comienzan cerca del mismo punto el cual es diferente de cero. Dicho valor se corresponde con la resistencia del electrolito (R_Ω) y es característico de la disolución de metales en medios de baja conductividad iónica. Nótese que a 100 rpm, este valor disminuye ligeramente en comparación con los valores de 1000 y 2000 rpm lo que podría ser consecuencia de un aumento en la conductividad del medio debido a una mayor concentración de iones en solución producto de la disolución metálica.

Nótese que los espectros, trazados en coordenadas Nyquist, constan de un solo bucle capacitivo ligeramente achatado, cuyo tamaño aumenta con la velocidad de rotación. Este resultado indica que la hidrodinámica tiene un efecto preponderante sobre la cinética anódica ya que, de lo contrario, el efecto clásico de la agitación sobre la cinética catódica se traduciría en una disminución del tamaño de los espectros con la velocidad de rotación (Duprat, 1985). Así, del análisis de la termodinámica del sistema y de los resultados de impedancia, se infiere que las condiciones de flujo influencian el carácter protector de la película de productos de corrosión, como en efecto lo revela el estado de superficie del acero luego de dos horas de inmersión (**Figura 4.4**), ya que a mayores velocidades la superficie se muestra más brillante.

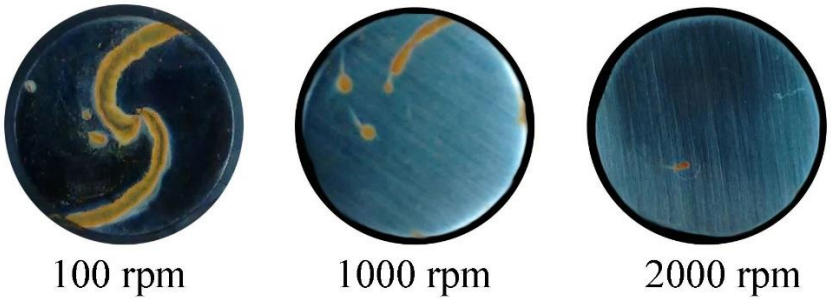


Figura 4.4: Condición superficial del electrodo luego de dos horas de inmersión en la solución electrolítica para diferentes velocidades de rotación (diámetro del electrodo: 10 mm)

En la **Tabla 4.2** se reportan los valores de los parámetros característicos del sistema electroquímico, obtenidos a partir de los diagramas de impedancia: el valor de la resistencia a la polarización se obtuvo al extrapolar los espectros sobre el eje real cuando la frecuencia tiende a cero y restarle el valor de la resistencia del electrolito. Por su parte, la capacitancia interfacial se calculó, en primera aproximación, usando la ecuación 4.1, donde f_{max} es la frecuencia máxima a la cual el valor de $-Z_i$ del diagrama de impedancia es máximo y R_p, la resistencia a la polarización (Duprat, 1985).

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \qquad (4.1)$$

Tabla 4.2: Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia de la **Figura 4.3**

Velocidad (rpm)	**R_p ($\Omega \cdot cm^2$)**	**C ($\mu F/cm^2$)**
100	470	574
1000	2320	146
2000	2850	159

En acuerdo con el tamaño de los espectros de impedancia, los valores de resistencia a la polarización (**Tabla 4.2**) aumentan con la velocidad de rotación del electrodo. En consecuencia, siendo R_p inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal, se espera que la cinética de disolución del acero disminuya por efecto de la agitación del fluido sobre la naturaleza de los productos de corrosión después de dos horas de inmersión. Dicho comportamiento ha sido previamente observado por Duprat y colaboradores, quienes relacionaron tal efecto con una disminución de las zonas activas (anódicas) sobre la superficie del electrodo (Duprat, 1985). En este caso, el menor valor de resistencia a la polarización se obtuvo a 100 rpm, lo que sugiere que la capa de oxi/hidróxidos de hierro que es susceptible de formarse sobre la superficie del metal es porosa y poco protectora o cubre la superficie metálica de manera heterogénea. Diversos autores aseguran que a menores velocidades de rotación, los productos de corrosión precipitan lejos de la superficie y no proporcionan una barrera efectiva que dificulte la permeabilidad de especies electroactivas (Copson, 1952) (Roetheli, 1931) (Bard & Stratmann, 2003). Este resultado va en acuerdo con los valores de capacitancia interfacial (**Tabla 4.2**) cuya magnitud se encuentra en el orden de las centenas de microfaradios, siendo característico de la presencia de electrodos de acero recubiertos de una capa de oxi/hidróxidos de hierro (Duprat, 1985).

Contrariamente, a medida que aumenta la disponibilidad de oxígeno con la agitación, la resistencia a la polarización se incrementa en un orden de magnitud. Este resultado sugiere que los productos formados a mayores velocidades cubren la superficie metálica de una manera más uniforme y compacta proporcionando una mayor protección y disminuyendo la corrosión. Lo anterior está en acuerdo con la disminución del valor de capacitancia interfacial (**Tabla 4.2**) a medida que aumenta la velocidad de rotación (Duprat, 1985). Autores señalan que este comportamiento pudiera atribuirse a la precipitación de productos de corrosión con mayores proporciones de $Fe(OH)_3$ de menor porosidad (Roetheli, 1931). La formación de dicha capa se produce como consecuencia del incremento en la concentración de oxígeno permitiendo que un

porcentaje de iones Fe^{+2} se oxide a Fe^{+3}. Esta hipótesis pudiera explicar la disminución en los valores de capacitancia interfacial obtenida entre 100 y 1000 rpm. Por su parte, a medida que aumenta la disponibilidad de oxígeno por la acción de mayores velocidades de flujo, la velocidad de corrosión se vuelve independiente de las condiciones hidrodinámicas lo que está en acuerdo con el ligero aumento de los valores de Rp cuando la velocidad de rotación del electrodo aumenta de 1000 a 2000 rpm (Roetheli, 1931). Este resultado coincide con la hipótesis anteriormente presentada.

4.1.3. Voltamperometría o Curvas de Polarización

Con el fin de estudiar la influencia de las condiciones hidrodinámicas sobre la cinética de las reacciones anódica y catódica, se analizaron las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema XC35/200mgL^{-1}NaCl a pH = 10 para tres velocidades de rotación: 100, 1000 y 2000 rpm. Los ensayos de voltamperometría se realizaron inmediatamente después de los ensayos de impedancia electroquímica. El barrido de potencial se hizo de manera continua desde un potencial catódico (-1,2 V/ECS) hasta el dominio anódico (0,1 V/ECS). En la **Figura 4.5** se ilustran dichas curvas y en la **Tabla 4.3**, se presentan los parámetros característicos, obtenidos como se muestran en el apéndice 9.3.

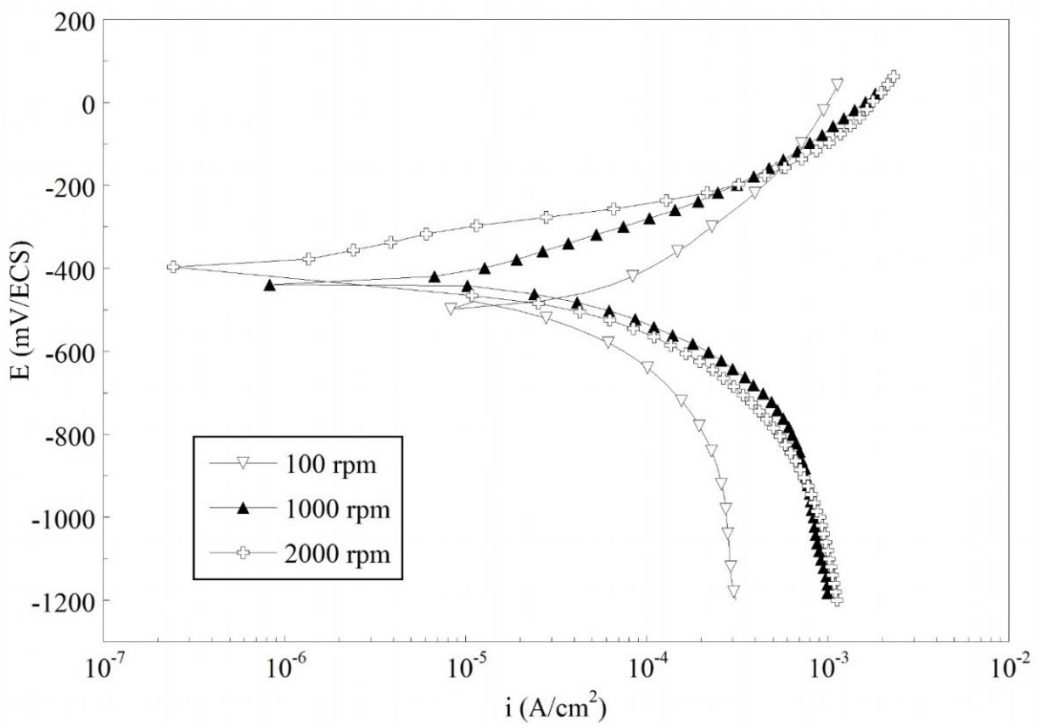


Figura 4.5: Curvas de polarización potenciodinámicas para un acero al carbono luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mgL^{-1} de NaCl a pH=10 a distintas velocidades de rotación

Tabla 4.3: Parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de polarización (CP)

Velocidad de Rotación (rpm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr}^{CP} (mV/ECS)	i_{corr}^{CP} (A/cm^2)
100	193	-	-494	$3{,}07 \cdot 10^{-4}$
1000	138	107	-441	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$
2000	89	66	-400	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$

En el gráfico, se puede observar que el potencial de corrosión se desplaza a valores más positivos a medida que aumenta la velocidad de rotación, como se vio anteriormente en los ensayos cronopotenciométricos. Por su parte, las densidades de corriente anódica disminuyen; mientras que las densidades de corriente catódica aumentan con la agitación.

El dominio anódico describe la respuesta del sistema asociada a la disolución del hierro (ecuación 2.14). A velocidades bajas (100 rpm), se observa una cinética anódica bajo control mixto: a potenciales cercanos a E_{corr} se define una pendiente de Tafel característica de la polarización por activación y a partir de un potencial de -200 mV/ECS, la pendiente anódica tiende a aumentar para describir un control por concentración. Al aumentar la velocidad de rotación a 1000 y 2000 rpm, la densidad de corriente anódica es inferior a la obtenida a 100 rpm en un rango de sobrepotenciales cercano a E_{corr}. Además, se aprecia que la densidad de corriente anódica describe un comportamiento Tafeliano, lo que indica que la reacción de disolución de metal está controlada por la transferencia de carga. La disminución en la velocidad de la cinética anódica, en acuerdo con los resultados de impedancia, valida nuevamente la hipótesis basada en el hecho que la agitación favorece la formación de una película de productos de corrosión más densa, menos porosa y, por lo tanto, con una menor proporción de zonas activas disponibles para la disolución del metal luego de dos horas de inmersión. Sin embargo, el aumento continuo de la densidad de corriente anódica indica un comportamiento activo de la superficie metálica. El hecho de que, a mayores sobrepotenciales, las curvas anódicas correspondientes a altas velocidades sobrepasen los valores de la densidad de corriente anódica obtenidos a 100 rpm, podría estar relacionado con la imposibilidad de estas capas para regenerarse a potenciales a los cuales la disolución de metal está favorecida.

La rama catódica de las curvas de polarización describe la cinética asociada a la reacción de reducción de oxígeno disuelto (ecuación 2.5). La forma de las curvas catódicas difiere entre bajas y altas velocidades. A 100 rpm, la cinética catódica está controlada por difusión ya que se

observa un plateau de densidad de corriente límite. A 1000 y 2000 rpm, la forma de las curvas es similar e indica que la cinética de reducción se encuentra bajo control mixto: a potenciales cercanos a E_{corr}, las curvas definen una pendiente de Tafel; mientras que a valores más negativos de potencial, la curva tiende a describir una densidad de corriente límite. Es importante resaltar que también se observa una caída óhmica característica de la polarización por resistencia, la cual es consecuencia de la baja conductividad iónica del electrolito. A pesar de que estos resultados generan una distorsión en las curvas de polarización, en un medio de baja conductividad iónica y de baja corrosividad (altos valores de R_p), el error causado por R_Ω puede ser despreciado (Duprat, 1985).

A medida que aumenta la velocidad de rotación, la pendiente de Tafel catódica disminuye y la densidad de corriente a la cual ocurre la polarización por concentración es mayor (**Tabla 4.3**). Este resultado es esperado y está en acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que en medios neutros o alcalinos la reacción catódica preponderante es la de la reducción de oxígeno (Bonnel, 1983). Así, el aumento de la velocidad de rotación incrementa la cantidad de oxígeno disuelto disponible para la reacción de reducción sobre la superficie del electrodo y, por lo tanto, aumenta la densidad de corriente catódica. Nótese que las líneas catódicas de 1000 y 2000 rpm se solapan en casi todo el rango de potencial sugiriendo que un aumento en la agitación no implica un aumento relevante en la velocidad de la cinética catódica. Este resultado se atribuye al establecimiento de la densidad de corriente límite, característica del control por difusión.

En la **Tabla 4.4** se contrastan las densidades de corriente de corrosión determinadas gráficamente a partir de la extrapolación de las pendientes de Tafel (I_{corr}^{CP}) y las calculadas a partir de la ecuación Stern-Geary utilizando los valores de R_p obtenidos a partir de los diagramas de impedancia (I_{corr}^{SG}).

Tabla 4.4: Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de las condiciones hidrodinámicas: leída en la curvas de polarización y calculada con la ecuación Stern-Geary

Velocidad de Rotación (rpm)	$\mathbf{i_{corr}^{CP}}$ **(A/cm^2)**	$\mathbf{i_{corr}^{SG}}$ **(A/cm^2)**
100	$3{,}07\cdot10^{-4}$	$6{,}57\cdot10^{-4}$
1000	$1{,}06\cdot10^{-5}$	$1{,}13\cdot10^{-5}$
2000	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$5{,}77\cdot10^{-6}$

Se observa que, independientemente del método utilizado para determinar la densidad de corriente de corrosión, los valores de densidad de corriente de corrosión disminuyen en un orden de magnitud a medida que aumenta la velocidad de rotación. La diferencia encontrada al comparar ambos métodos, obedece a la dificultad que se presenta a la hora de medir las pendientes de Tafel y de extrapolarlas al potencial de corrosión para determinar la densidad de corriente de corrosión. En la práctica, los valores de i_{corr} son subestimados cuando se utiliza esta técnica. Por su parte, la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica más sensible a los cambios del sistema electroquímico ya que las mediciones se realizan al potencial de corrosión (Escalante, 2013). Por esta razón, los valores de i_{corr} obtenidos mediante esta técnica se consideran más representativos del sistema y, por ello, se utilizarán posteriormente para el cálculo de la velocidad de corrosión del acero al carbono en este medio.

El análisis conjunto de resultados electroquímicos revela que los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica modifican la cinética anódica al precipitar como capas más o menos compactas que dificultan la disolución metálica. La transferencia de carga se convierte en la etapa controlante del proceso ya que las zonas desprovistas de película son cada vez más pequeñas y en menor cantidad. Es por ello que, a medida que aumenta la velocidad de rotación, se observan comportamientos Tafelianos en las curvas de polarización en un mayor rango de sobrepotenciales y un aumento en la resistencia a la polarización en los diagramas de impedancia electroquímica, valor que se interpreta, en este caso, como la transferencia de carga en los poros y/o defectos de la capa de productos de corrosión.

4.2. EVALUACIÓN SUPERFICIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO

4.2.1. Caracterización macroscópica

Una vez finalizados los ensayos cronopotenciométricos, se procedió a tomar fotografías de las superficies de los electrodos de acero para cada velocidad de rotación. Las imágenes se muestran en la **Figura 4.6**. En ellas se aprecia la morfología del daño y la reproducibilidad del ataque por corrosión. Las superficies corroídas están en acuerdo con los resultados derivados de la caracterización electroquímica presentados anteriormente: a mayores velocidades de rotación, la superficie se muestra más brillante y con una menor proporción de trazas de corrosión.

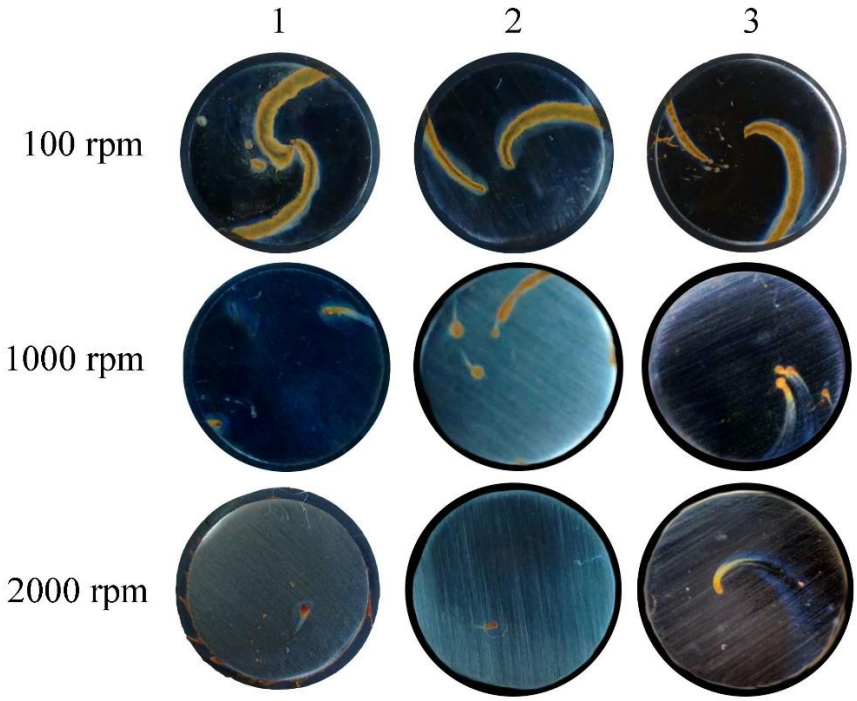


Figura 4.6: Fotografías del electrodo de trabajo luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mg/L NaCl a pH 10 para cada velocidad de rotación

Independientemente de la velocidad de rotación, se definen dos zonas sobre la superficie: *zona brillante* y *herrumbre*. La zona brillante se corresponde con la zona color metálica sobre la cual, a simple vista, aún se observan las líneas de desbaste. En esta zona, el análisis mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), arrojó únicamente señales características del hierro; sin embargo, estudios anteriores revelan que luego de 2 h de inmersión en la solución corrosiva, la superficie del electrodo se encuentra recubierta de una capa nanométrica de productos de corrosión compuesta principalmente por oxi-hidróxidos de hierro (Sancristóbal, 2008).

Por otro lado, la herrumbre se corresponde con la capa de color marrón claro cuyas trazas son características de la hidrodinámica del sistema. Esta capa es fácilmente removible por lo que podría atribuírsele un carácter frágil y poco adherente. Las trazas de herrumbre tienen como origen una picadura lo que es de esperarse en soluciones que contienen iones cloruro (Sato, 1989). El hecho que éstas se presenten hacia el centro de la probeta es una consecuencia de la utilización de un electrodo de disco rotario (EDR) para la realización de mediciones electroquímicas. En efecto, este montaje experimental genera un gradiente de velocidad radial sobre la superficie del electrodo siendo nula en el centro y mayor hacia la periferia. El análisis químico semi-cuantitativo realizado en esta zona reveló la presencia de Fe y O en un alto

porcentaje atómico, lo cual evidencia la formación de óxidos de hierro (Gómez-Pascual, 2016). Los porcentajes de estos elementos son similares y no permiten determinar la composición exacta de los distintos productos formados; a juzgar por el color, podría tratarse de goetita (α-FeOOH) o lepidocrocita (γ-FeOOH), en acuerdo con la literatura (Tamura, 2008). Al remover la herrumbre con alcohol, se encontró una capa opaca, cuya adherencia aparenta ser mayor (**Figura 4.7**). Algunos investigadores sugieren que podría tratarse de magnetita (Fe_3O_4) (Antunes, 2014).



Figura 4.7: Fotografía del electrodo de acero XC35 luego de 2 h de inmersión a 100 rpm en la solución corrosiva donde se aprecia el estado de la superficie metálica debajo de la capa de herrumbre

4.2.2. Caracterización microscópica

Se procedió a realizar una caracterización exhaustiva de las zonas identificadas anteriormente utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo. Se pretende comparar la morfología observada con las reportadas en la literatura e indagar si las características de los productos de corrosión son alteradas por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Mayores aumentos permitieron identificar una tercera zona a la que se denominó *zona intermedia*. Así, se pueden apreciar tres zonas claramente definidas (ver **Figura 4.8**).

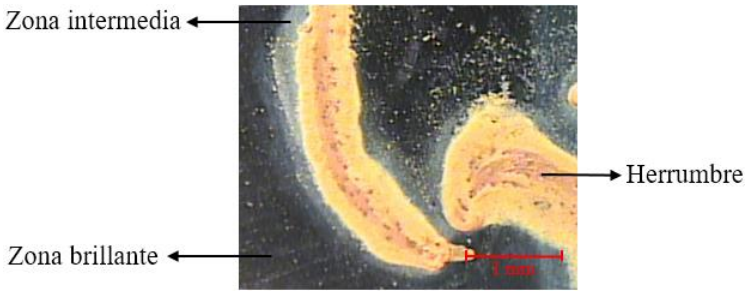


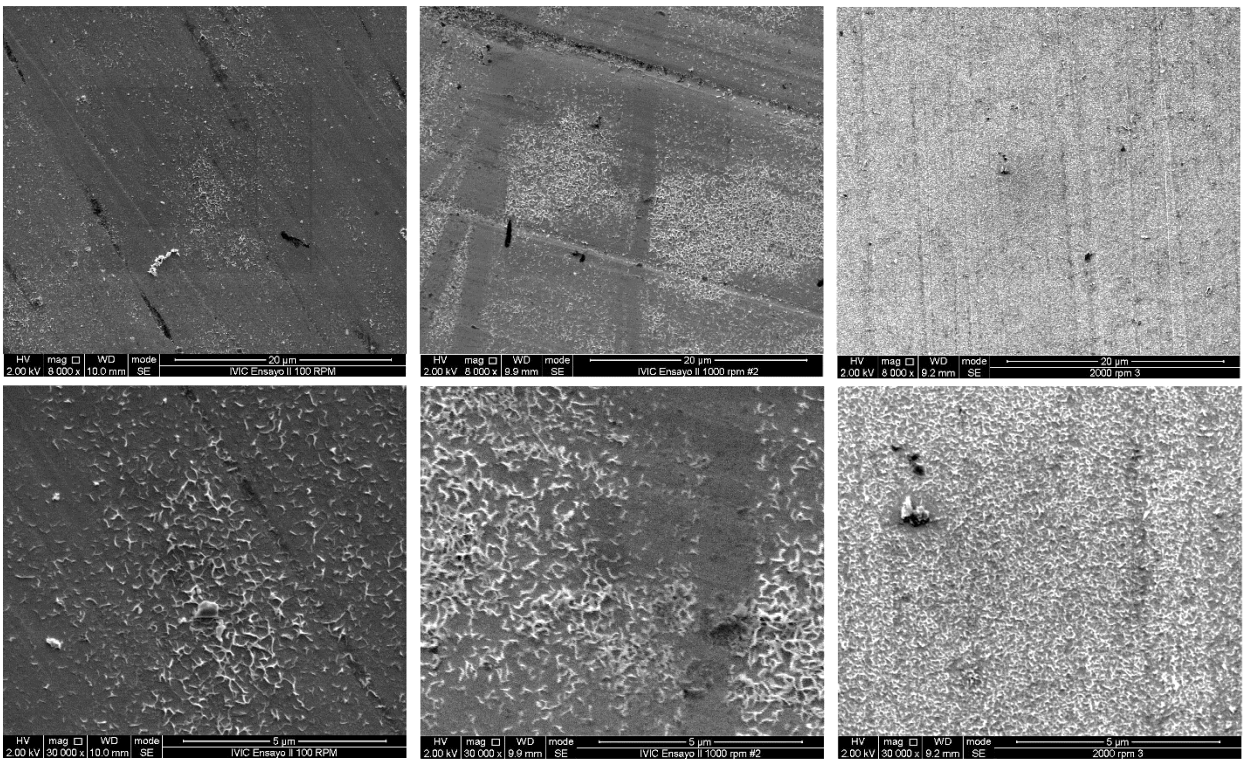
Figura 4.8: Fotomicrografía de la zona central del electrodo de trabajo luego de dos horas de inmersión en una solución de 200mg/L NaCl a pH 10 a una velocidad fija de 100 rpm.

Zona brillante

Las fotomicrografías tomadas en la zona permitieron observar la existencia de una fina capa blancuzca que se forma sobre la superficie metálica luego de 2 h de inmersión (ver **Figura 4.9**). Este resultado va en acuerdo con la presencia de una película nanométrica de oxihidróxidos

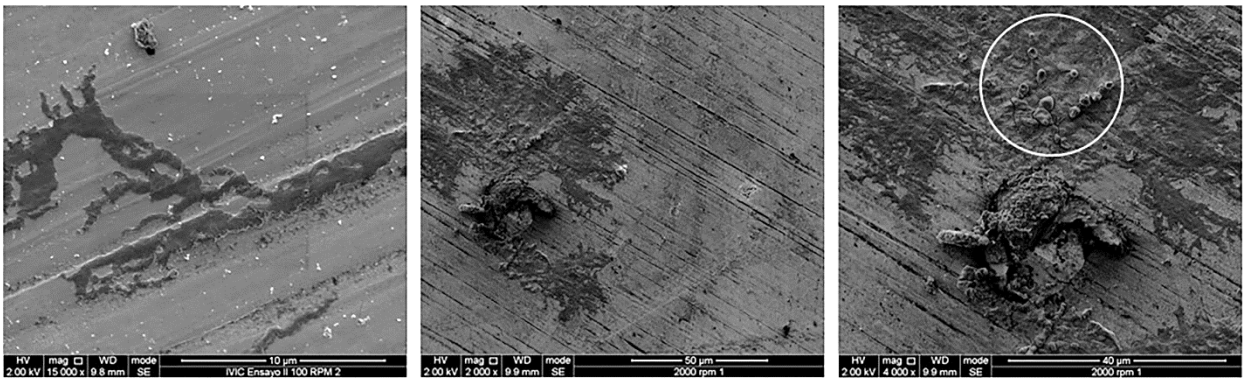
de hierro III evidenciada mediante XPS en trabajos previos (Sancristóbal, 2008). En efecto, la literatura reporta la capacidad que tiene el hierro de pasivarse en medios acuosos alcalinos altamente oxidantes formando una película de 2 – 3 nm de espesor que mantiene la apariencia brillante del hierro (Waseda & Suzuki, 2006) (Tamura, 2008). Dicha película clasifica como una *capa pasiva* y se ha supuesto que protege al acero durante las primeras etapas de inmersión. Nótese en la **Figura 4.9** que a 2000 rpm, la distribución de la capa es más uniforme y cubre una mayor área de la superficie. Sumado a esto, la estructura de la película es más fina y densa, a medida que aumenta la velocidad de rotación. Este resultado indica que el tamaño del cristal es función de la velocidad de rotación.

Adicionalmente, en otras regiones de la superficie brillante del electrodo, se observa la presencia de una mancha oscura adherida a la superficie del metal (ver **Figura 4.10**). A 100 rpm, el área cubierta por ésta es de menor tamaño (~76 μm^2) que la observada a 2000 rpm (~9000 μm^2). A 1000 rpm no se identificó ninguna mancha similar; sin embargo, se infiere que la misma debe estar presente y que se requiere de un mayor tiempo de inspección para detectarla. Nótese que a 2000 rpm, la zona oscura adquiere localmente la forma de discos circulares tipo "dona".



a) 100 rpm b) 1000 rpm c) 2000 rpm

Figura 4.9: Distribución de la película formada en la zona de brillante de la probeta: i) superior: 8000X; ii) inferior: 30000X



a) 100 rpm b) 2000 rpm

Figura 4.10: Zona negra presente en la zona brillante de la probeta: a) 15000X; b) 2000X; 4000X

Investigaciones previas realizadas bajo condiciones experimentales análogas, señalan la existencia de productos de corrosión de morfología similar a la presentada en las **Figura 4.9** y **Figura 4.10**. En la literatura consultada, se manifiestan discrepancias al momento de identificar los oxihidróxidos que componen la película pasiva. En efecto, son conocidas las dificultades que se derivan de la caracterización de una película de este tipo ya que además de tratarse de una capa muy delgada, su composición depende de las reacciones electroquímicas y de la naturaleza de la solución (Kumar, 2013).

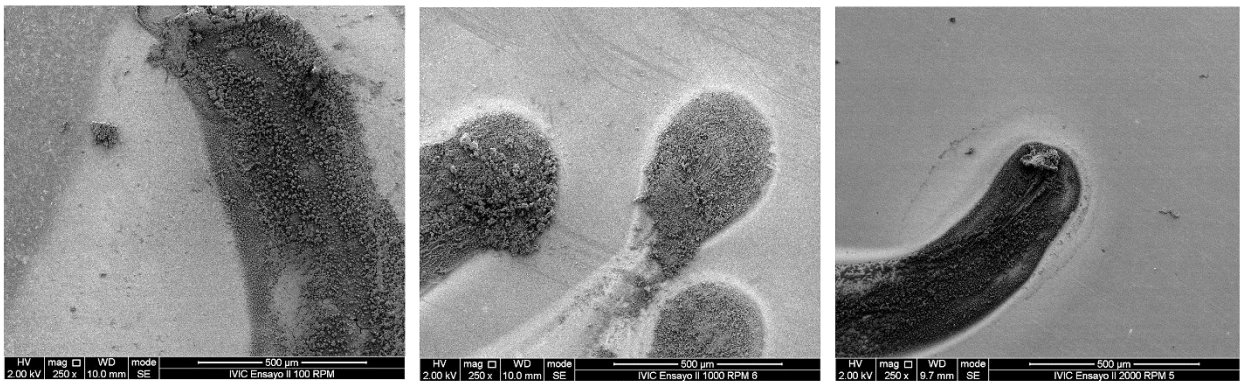
Raman *et al* (1989), describen la morfología observada en la **Figura 4.9** como unas "plumas de pájaro" y la atribuyen a la presencia de goetita (α-FeOOH) sobre la superficie del acero (Raman, 1989). Años más tarde, estudios realizados mediante Espectroscopía Raman permitieron determinar que dicha morfología se asocia a la presencia de lepidocrocita (γ-FeOOH) (Alcántara, 2016). En general, las investigaciones coinciden en señalar que dicha película se forma en ambientes altamente oxidantes y que está compuesta por una capa interna de magnetita y una externa de maghemita (γ-Fe_2O_3) o lepidocrocita (γ-FeOOH) (Waseda & Suzuki, 2006). Diversos autores señalan que la magnetita (Fe_3O_4) se genera por la reducción de los oxihidróxidos formados inicialmente, como resultado de la menor disponibilidad de oxígeno en la intercara metal/óxido (Takahashi, 2005). La morfología presentada en la **Figura 4.10** se ha atribuido a la magnetita en la literatura (Raman, 1989) (Alcántara, 2016).

En cuanto a la influencia de las condiciones hidrodinámicas, Copson (1952) y Tamura (2008) aseguran que a mayor agitación existe una mayor disponibilidad de oxígeno lo que favorece la pasivación del hierro; no obstante, estudios indican que la capa pasiva formada sobre la superficie del hierro no es estable en el largo plazo y por lo tanto, la condición de pasivación

no suele mantenerse por largos períodos de tiempo (Waseda & Suzuki, 2006). La propuesta anterior está en acuerdo con los resultados electroquímicos obtenidos en la presente investigación y con las fotomicrografías presentadas.

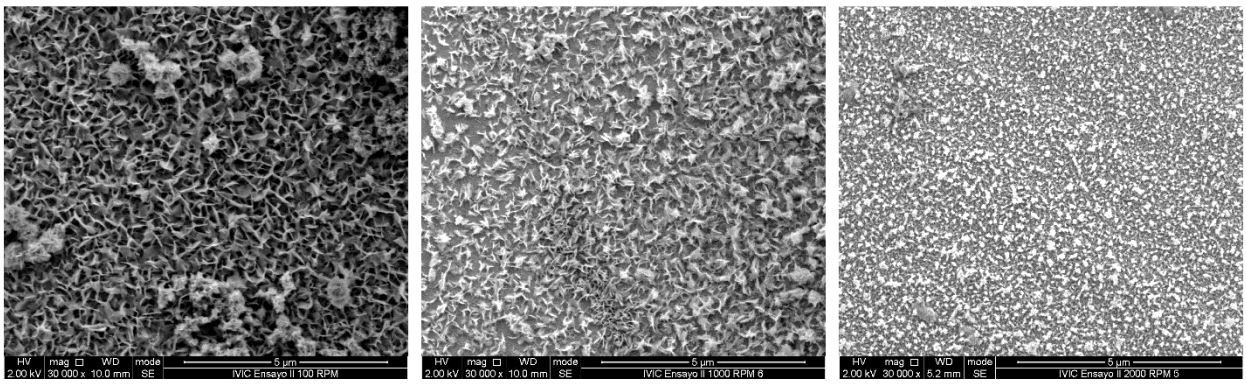
Zona intermedia

A mayores aumentos se observó la presencia de una tercera zona ubicada entre la herrumbre y la zona brillante. Igualmente, ésta tiene un color blancuzco y se presenta rodeando las trazas de herrumbre. A mayores velocidades de rotación, el área que ocupa esta zona intermedia es de menor tamaño (**Figura 4.11**). Adicionalmente, la **Figura 4.12** muestra la morfología de la capa que se forma en la zona intermedia. La misma presenta una estructura más uniforme y compacta que la observada en la zona brillante. Nótese que a medida que aumenta la agitación, la película de productos de corrosión es más fina y densa, al igual que en la zona brillante



a) 100 rpm b) 1000 rpm c) 2000 rpm

Figura 4.11: Zona intermedia observada entre la zona brillante y la herrumbre para las diferentes velocidades de rotación evaluadas (250X)



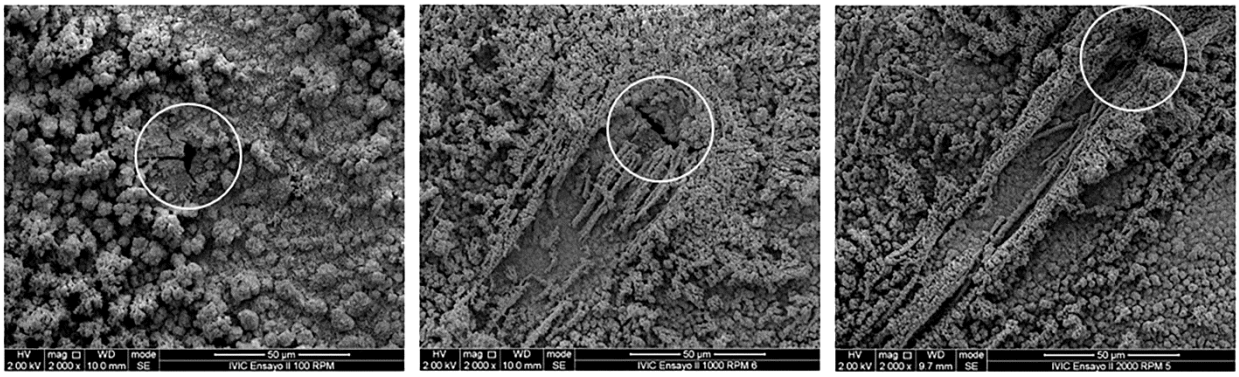
a) 100 rpm b) 1000 rpm c) 2000 rpm

Figura 4.12: Fotomicrografías de los productos de corrosión formados en la zona intermedia para las velocidades de rotación evaluadas (30000X)

A 100 rpm, se muestra una morfología más abierta que se asemeja a un “nido de pájaro”, término utilizado por Raman *et al.* (1989). A medida que aumenta la velocidad del fluido, se evidencia una morfología tipo pluma similar a la observada en la zona brillante. Lo anterior permite inferir que la película de productos de corrosión que se forma en la zona intermedia está constituida de lepidocrocita (Alcántara, 2016) (Morcillo & Chico, 2016).

Herrumbre

El desbordamiento de la herrumbre comienza en una picadura la cual se presenta como una interrupción en la continuidad de la superficie (**Figura 4.13**). Este fenómeno, frecuentemente observado en presencia de iones cloruro, es característico de la inestabilidad y vulnerabilidad de la capa pasiva.



a) 100 rpm b) 1000 rpm c) 2000 rpm

Figura 4.13: Fotomicrografías de la herrumbre formada sobre los electrodos de acero al carbono a diferentes velocidades de rotación (2000X)

En las zonas adyacentes a la picadura, independientemente de la velocidad de rotación, la herrumbre está compuesta por diferentes morfologías sugiriendo que esta zona es el resultado de un proceso de oxidación continua en el que se forman, de manera simultánea, distintos tipos de óxidos y/u oxihidróxidos (**Figura 4.13**). En la literatura, se hace referencia a la dificultad para caracterizar los mencionados productos debido a que su formación no sigue un proceso homogéneo; además, las estructuras formadas en condiciones reales pueden desviarse de las obtenidas experimentalmente en ensayos de laboratorio (Waseda & Suzuki, 2006).

En primer lugar, se observa una capa relativamente uniforme sobre la cual se aprecian otras morfologías. A juzgar por las grietas que se observan, se sugiere que se trata de un óxido frágil. En la literatura, se ha reportado la presencia de un óxido de hierro intermedio formado a partir del hidróxido ferroso en presencia de iones cloruro. A dicho compuesto se le ha

denominado óxido verde clorado ($3Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_2Cl \cdot nH_2O$) y se ha demostrado que contiene aniones cloruro que estabilizan su estructura (Refait, 1993) (Misawa, 1974). En estudios previos, se le ha atribuido una morfología hexagonal que cubre la superficie cercana a la picadura, ya que es ahí donde existe una mayor concentración de iones cloruro (Morcillo & Chico, 2016). La presencia de este óxido intermedio da lugar a la posterior formación de diferentes oxihidróxidos de hierro. La **Figura 4.14** muestra las diferentes morfologías observadas sobre la capa de óxido verde clorado en función de la velocidad de rotación.

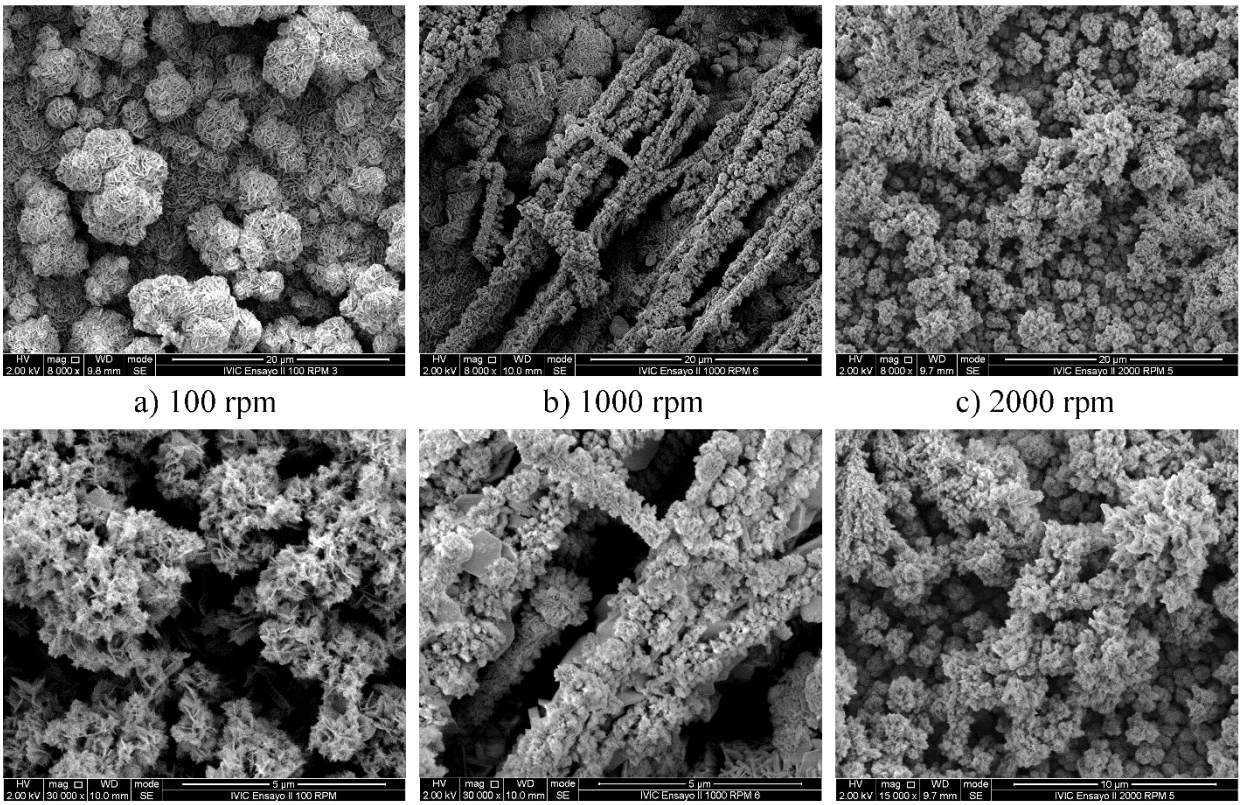


Figura 4.14: Diferentes morfologías observadas sobre la herrumbre para diferentes velocidades de rotación atribuidas a i) superior: lepidocrocita (8000X): a) glóbulos con sub estructuras hexagonales; b) glóbulos; c) pequeños grano de arena; ii) inferior: goetita: a) agujas (30000X); b) flores pequeñas (30000X); c) ramos florales (15000X)

La **Figura 4.14 parte superior** a 100 rpm muestra una morfología globular en cuyo interior se aprecian sub-estructuras cristalinas en forma de hexágonos. A medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, las sub-estructuras cristalinas no se aprecian nítidamente (esquina superior izquierda en la **Figura 4.14 parte superior** a 1000 rpm) y los glóbulos se hacen cada vez más pequeños asemejándose a “granos de arena” (esquina inferior derecha en la

Figura 4.14 parte superior a 2000 rpm). Todas las estructuras señaladas en la **Figura 4.14 parte superior** han sido observadas por otros investigadores y se han atribuido a la lepidocrocita (Raman, 1989) (Alcántara, 2016). Este resultado sugiere que la velocidad de rotación tiene un efecto sobre el crecimiento y la proporción de este compuesto, ya que pareciera estar favorecido a menores velocidades.

A mayores aumentos (**Figura 4.14 parte inferior**), se pueden observar morfologías distintas que parecieran crecer a expensas de los compuestos formados inicialmente. A 100 rpm, se hace notable una microestructura tipo agujas o "whiskers" formada en la periferia de los glóbulos mencionados anteriormente. A 1000 rpm, la forma es similar a pequeñas flores, mientras que a 2000 rpm se asemeja a ramos florales. Investigadores previos han reportado dichas morfologías y las han atribuido a la formación de goetita (α-FeOOH) (Raman, 1989). Lo anterior parece indicar que la formación y crecimiento de este oxihidróxido de hierro está favorecido a mayores velocidades de rotación.

Adicionalmente, a bajas velocidades, se observó la presencia de una capa plana y oscura ubicada en algunas zonas sobre la herrumbre (ver **Figura 4.15**). Este compuesto no se observó a mayores velocidades, por lo que su formación podría estar relacionada con bajas concentraciones de oxígeno disuelto en la intercara óxido/solución. En la literatura, se ha reportado la presencia de capas similares sobre los compuestos intermedios formados en la herrumbre cercana a la picadura y se ha identificado como un tipo de magnetita con una estructura granular considerada poco resistente a la corrosión (Cox, 1931) (Raman, 1989).

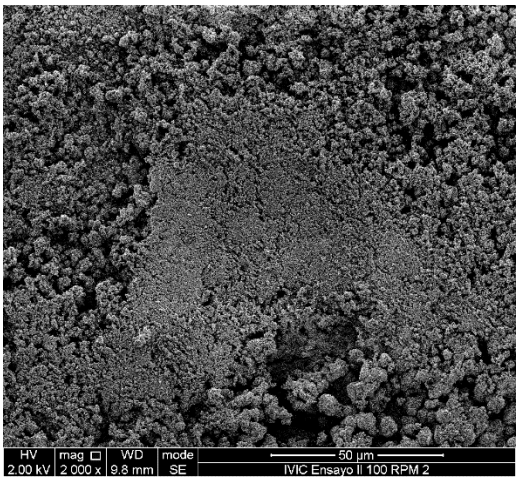


Figura 4.15: Capa plana y oscura formada sobre la herrumbre del electrodo a 100 rpm

En ninguna de las muestras se observó morfologías que pudieran atribuirse a la presencia de akaganeita (β-FeOOH). Esto puede deberse a que no se alcanza la concentración mínima de iones cloruro necesaria para su formación (14-16 mg/cm^2) (Jaén, 2006).

En conclusión, a lo largo de esta sección, se ha comprobado que las condiciones hidrodinámicas tienen un efecto sobre la morfología de los productos de corrosión que se forman sobre la superficie del acero al carbono inmerso en una solución aireada alcalina conteniendo 200 mg/L de NaCl. Macroscópicamente, se comprobó la presencia de dos zonas claramente definidas a las cuales se les realizó un análisis microscópico. En la zona brillante, se observó que a medida que aumenta la velocidad de rotación, aumenta la distribución y uniformidad de los productos de corrosión formados sobre la superficie en las etapas iniciales; los cristales disminuyen su tamaño por lo que se observa un ordenamiento cristalino más denso y compacto que conforma una película pasiva. Sin embargo, independientemente de la velocidad de rotación, el daño comienza en una picadura que da lugar a las trazas de herrumbre. En esta zona, se observaron diferentes morfologías que pueden atribuirse a la lepidocrocita y a la goetita. Así, a juzgar por las morfologías analizadas sobre la herrumbre, a mayores velocidades se favorece la transformación de la lepidocrocita a goetita, cuya presencia se ha relacionado con ambientes altamente oxidantes.

5. DISCUSIÓN GENERAL

En esta sección, se retoman los resultados más relevantes del análisis electroquímico y del análisis superficial y se analizan los valores obtenidos de los cálculos de velocidad de corrosión para cada velocidad de rotación con la finalidad de proponer una hipótesis para explicar el efecto que ejercen las condiciones hidrodinámicas sobre el mecanismo de corrosión del acero al carbono XC35 inmerso en una solución alcalina aireada conteniendo 200 mg/L de NaCl.

5.1. VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Los resultados presentados en el capítulo anterior demuestran que un aumento en la velocidad de rotación tiene un efecto positivo sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono. Esto se ha comprobado cuantitativamente por medio de los cálculos de velocidad de corrosión para cada velocidad de rotación y los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Variación de la velocidad de corrosión en función de las condiciones hidrodinámicas en conjunto con la resistencia relativa a la corrosión según Fontana (1978)

Velocidad de Rotación (rpm)	V_{corr} (mm/año)	V_{corr} (mpy)	Resistencia relativa a la corrosión
100	7,631	300,5	Inaceptable
1000	0,1313	5,168	Buena
2000	0,06702	2,639	Excelente

Nótese el aumento de la resistencia relativa a medida que aumenta la agitación en la **Tabla 5.1**, lo que corrobora los resultados obtenidos en secciones anteriores y demostrando que un aumento en la velocidad de rotación promueve la protección del acero.

Desde un punto de vista ingenieril, el tiempo de vida de las tuberías para el tratamiento y suministro de agua potable en Venezuela es de aproximadamente 20 años, esto quiere decir que en un sistema de tuberías de acero al carbono de espesores promedio entre 10 - 15 mm (Silva, 2012) se produciría una falla en la tubería; mientras que a velocidades mayores, las velocidades de corrosión serían adecuadas. Adicionalmente, se demostró que los cálculos de velocidad lineal para cada una de estas velocidades de rotación no sobrepasan el límite máximo para la velocidad de flujo en tuberías.

5.2. MECANISMO CORROSIVO PROPUESTO

En este punto, es necesario recapitular algunos aspectos explicados en el marco teórico. En primer lugar, el acero al carbono inmerso en agua se disuelve según la reacción de oxidación del hierro y la reacción catódica preponderante es la de reducción de oxígeno, la cual se ve acelerada por la cantidad de oxígeno disuelto. A pH alcalinos, se favorece la formación de capas de hidróxidos u oxihidróxidos de hierro sobre la superficie del metal al combinarse entre sí los productos de las semi-reacciones electroquímicas. Sin embargo, en presencia de aniones cloruro se produce una competencia entre éstos y los iones OH^- para recombinarse con los cationes metálicos, favoreciéndose la reacción con aquel anión que se encuentre en mayor concentración. Adicionalmente, se ha reportado en la literatura que el ion cloruro tiene la capacidad de penetrar en los defectos de la capa de productos de corrosión formada, vulnerando su estructura y promoviendo el ataque localizado. Una vez aclarado lo anterior, se prosigue a proponer un mecanismo corrosivo para el sistema estudiado a cada una de las diferentes velocidades de rotación estudiadas.

A **100 rpm**, existe una menor concentración de oxígeno disuelto sobre la superficie metálica indicando que la reacción electroquímica se encuentra bajo control por difusión. En efecto, en las curvas de polarización, se observa que a 100 rpm se alcanza rápidamente la densidad de corriente límite de la reacción catódica. Esto fomenta una combinación preferencial entre los iones Cl^- con los cationes metálicos ocasionando la deposición de una capa de hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) porosa que no cubre completamente la superficie metálica. Esto está en acuerdo con los altos valores de capacitancia interfacial. Esta capa, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, se oxida a $Fe(OH)_3$ con una distribución poco compacta. Posteriormente, se deshidrata y se transforma a un oxihidróxido característico del hierro conocido como lepidocrocita (γ-FeOOH) en acuerdo con el análisis termodinámico derivado del Diagrama de Pourbaix del hierro en agua en presencia de iones cloruro. Este tipo de oxihidróxido, con morfología similar a “plumas de pájaro”, se forma en presencia de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} disueltos en solución. La presencia de magnetita en la zona brillante se atribuyó a la reducción del oxihidróxido formado como resultado de la menor disponibilidad de oxígeno en la intercara metal/óxido.

A bajas velocidades, la capa pasiva formada en las etapas iniciales no provee una elevada protección y favorece el ataque localizado en las primeras etapas de inmersión, lo que explica el

alto porcentaje de herrumbre observado en estas muestras. Las picaduras actúan como pequeñas zonas anódicas donde ocurre la disolución metálica y, así, está favorecida la transferencia de carga desde los primeros momentos de exposición y la cinética anódica está controlada por difusión de oxígeno. Estos resultados están en acuerdo con el bajo valor de la resistencia a la transferencia de carga obtenido de los diagramas de impedancia electroquímica y con el comportamiento tafeliano observado en la curva de polarización anódica cerca del E_{corr}.

Los cationes metálicos disueltos en la picadura generan un exceso de carga positiva que atrae a los aniones cloruro y se produce un microclima ácido dentro de la cavidad que imposibilita la regeneración de la capa de $Fe(OH)_2$ (Tamura, 2008). Los iones cloruro son capaces de estabilizar la estructura de este hidróxido formando el óxido verde clorado (GRI) que se deposita fuera del canal, dando lugar a uno de los compuestos encontrados en la zona denominada herrumbre. Éste actúa como un óxido intermedio que facilita la formación de otros oxihidróxidos de hierro (Misawa, 1974).

La disolución del electrodo a bajas velocidades de rotación genera iones Fe^{+2} disueltos en solución que se oxidan lentamente a iones Fe^{+3}. Esta relación de iones Fe(II):Fe(III) favorece la transformación del GRI a γ-FeOOH (Misawa, 1974), la cual adquiere una morfología globular con subestructuras cristalinas claramente definidas. La presencia de lepidocrocita cristalina demuestra que las condiciones de crecimiento no fueron aceleradas y que, además, no está favorecida la rápida transformación de la misma a goetita (α-FeOOH).

Finalmente, se observó la presencia de capas planas y oscuras sobre el óxido clorado que se atribuyeron a la magnetita con estructura granular. En la literatura, se ha encontrado que su formación se debe a la incompleta oxidación del hidróxido ferroso a causa de la baja concentración de oxígeno disuelto (Cornell & Schwertmann, 2003). Por lo tanto, ocurre una precipitación conjunta de hidróxido férrico e hidróxido ferroso y ambos compuestos se combinan para formar la magnetita granular poco protectora, según la ecuación 5.1, (Forrest, 1931).

$$\frac{1}{3} Fe(OH)_{2\,(s)} + \frac{2}{3} Fe(OH)_{3\,(s)} \rightarrow \frac{1}{3} Fe_3O_{4\,(s)} + \frac{4}{3} H_2O \qquad (5.1)$$

De esta manera, la baja agitación no promueve la oxidación de las especies de Fe(II) a compuestos de Fe(III) que se depositen como capas más estables y compactas en las primeras etapas de inmersión y, por ello, se favorece el ataque localizado y se observa una elevada

velocidad de corrosión. La secuencia de capas propuesta para esta velocidad se muestra en la **Figura 5.1**.

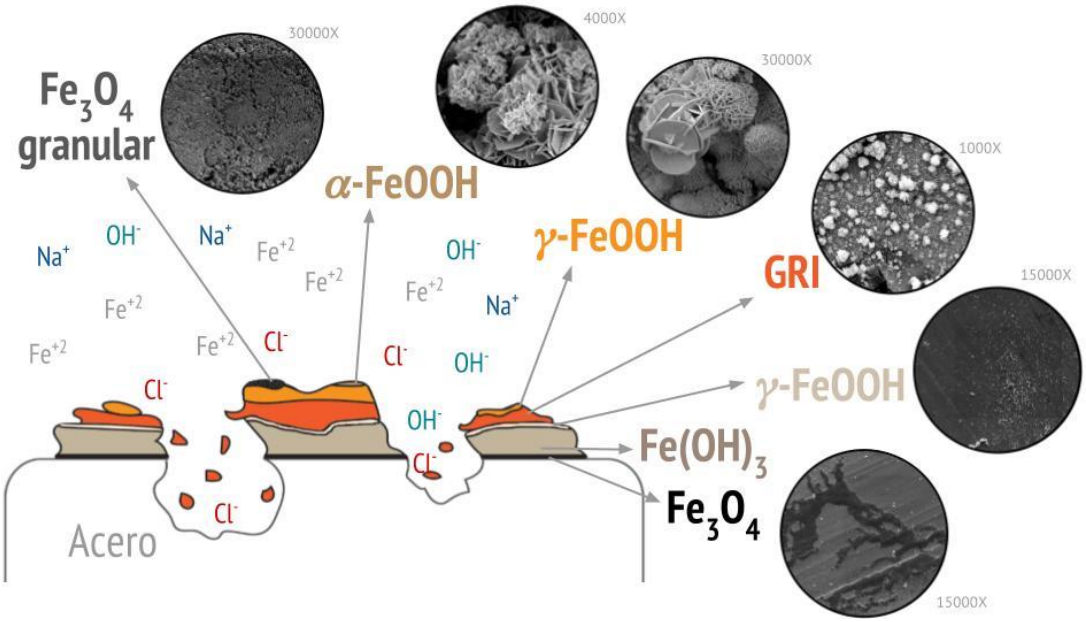


Figura 5.1: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 100 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas

Un aumento en la velocidad de rotación implica un mayor aporte de oxígeno disuelto en la superficie metálica: a 1000 y 2000 rpm la densidad de corriente límite es mayor que la observada a 100 rpm. Bajo estas condiciones, se favorece la disolución metálica formando iones Fe^{+2} que se oxidan rápidamente a iones Fe^{+3} antes de recombinarse con los iones OH^-. Por lo tanto, precipita sobre la superficie del metal una capa de hidróxido férrico de menor solubilidad que el hidróxido ferroso (Forrest, 1931). Este hidróxido de hierro III, de estructura más compacta, se caracteriza por ser más protector y es capaz de regenerarse a medida que aumenta la velocidad de rotación (Tamura, 2008). En estas condiciones, la capa de hidróxido férrico formada aísla la superficie del metal del medio electrolítico disminuyendo las zonas activas y dificultando la disolución metálica; hipótesis que se sostiene por el aumento de la resistencia a la polarización y las bajas velocidades de corrosión calculadas. La curva de polarización corrobora este resultado, ya que la cinética está controlada en casi todo el rango de sobrepotenciales anódicos por transferencia de carga.

A **1000 rpm**, al igual que en la probeta a menores velocidades de rotación, el daño comienza en una picadura en las zonas desprovistas de película. Por lo tanto, la propagación del daño sigue el mismo mecanismo antes mencionado, excepto que en este caso, la oxidación de los

cationes metálicos en solución es más rápida. Así, debido a que existe una menor concentración de iones Fe^{+2} disueltos, el porcentaje de fase γ-FeOOH cristalina disminuye y se favorece su transformación a goetita (α-FeOOH). Prueba de ello es que a esta velocidad no es posible observar las sub-estructuras cristalinas en los glóbulos de lepidocrocita en las fotomicrografías y aparece una mayor proporción de la morfología floral característica de la goetita. Así, la secuencia de capas de productos de corrosión sería como la que se muestra en la **Figura 5.2**.

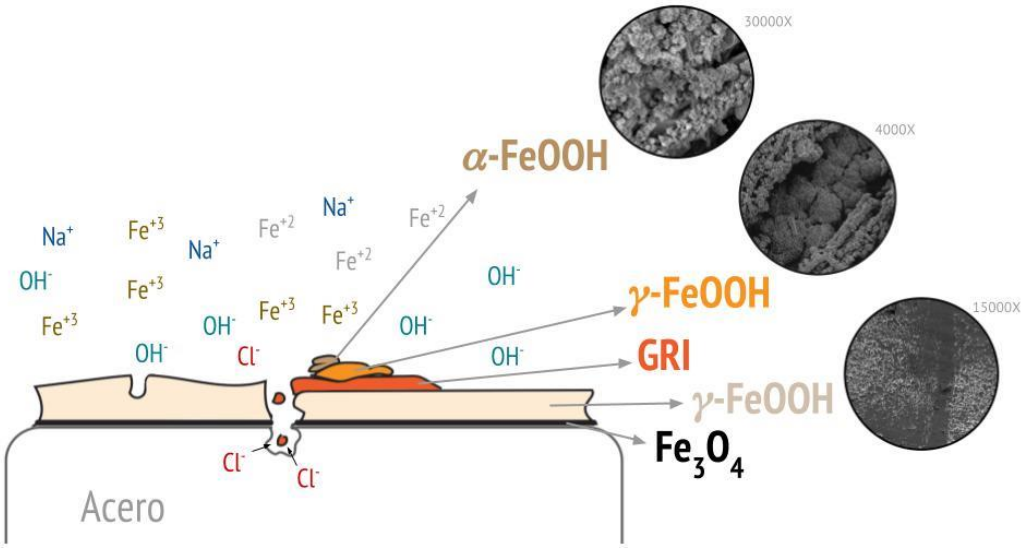


Figura 5.2: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 1000 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas

Finalmente, a **2000 rpm**, la capa de $Fe(OH)_3$ formada en las etapas iniciales presenta una estructura más compacta y densa que rápidamente se transforma a lepidocrocita cubriendo completamente la superficie del metal. En efecto, a mayores velocidades, la capa de magnetita cubre una mayor área de la superficie debido a la baja disponibilidad de oxígeno en la intercara metal/óxido. El carácter protector de esta capa se evidencia en la curva de polarización anódica a 2000 rpm, donde, a potenciales cercanos a E_{corr}, se muestran densidades de corriente menores a las observadas a otras velocidades. En este caso, la disolución metálica ocurre lentamente y esto es consistente con los altos valores de resistencia a la polarización observados en los diagramas de impedancia. Este resultado permite suponer que a concentraciones adecuadas de oxígeno disuelto puede alcanzarse la pasivación del acero al carbono en una solución alcalina con 200 mg/L NaCl y estaría en acuerdo con el valor de velocidad de corrosión calculado para esta velocidad.

La película pasiva del hierro crece con el tiempo y puede regenerarse en las zonas defectuosas si en el medio no existen aniones agresivos que desestabilicen su estructura. Sin

embargo, en presencia de iones cloruro, se ha propuesto que este ión penetra en la película a través de los defectos hasta alcanzar la superficie metálica donde reacciona con el hierro para formar compuestos solubles. De esta manera, la capa no se regenera y comienza el ataque localizado (Tamura, 2008). Este resultado está en acuerdo con el aumento brusco de la densidad de corriente observado en la curva de polarización anódica a 2000 rpm.

En este punto, el mecanismo a 2000 rpm procede de igual forma que a menores velocidades, a diferencia de que, en este caso, la concentración de Fe^{+3} es mucho mayor. Estas altas concentraciones favorecen la rápida transformación de la γ-FeOOH, con morfología similar a pequeños granos de arena, a α-FeOOH. A medida que aumenta la velocidad de agitación, la oxidación de los iones de hierro se acelera y las transformaciones ocurren más rápido. Es por ello que a 2000 rpm, son evidentes las estructuras florales características de la goetita. A altas velocidades, no se observó magnetita granular sobre la herrumbre, lo que significa que se produjo una precipitación preferencial del hidróxido férrico. La secuencia de capas de productos de corrosión para esta velocidad se muestra en la **Figura 5.3**.

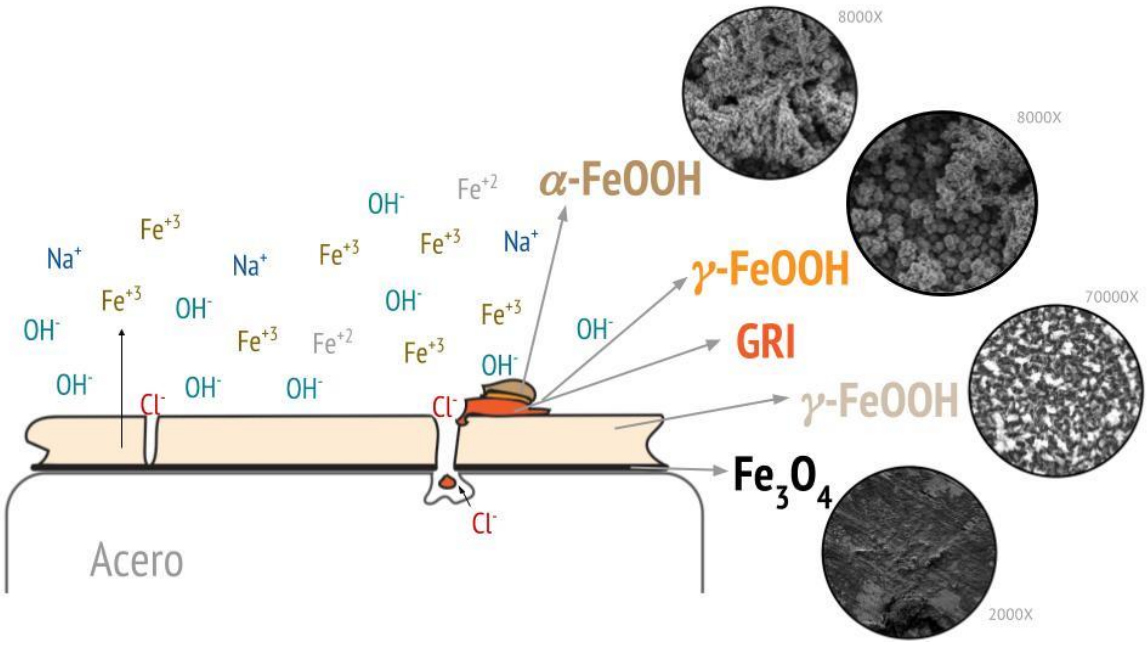


Figura 5.3: Esquema de la secuencia de capas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del electrodo luego de 2 h de inmersión a 2000 rpm junto con las fotomicrografías de las diferentes zonas

A partir de estos resultados, se puede concluir que una mayor proporción de lepidocrocita (γ-FeOOH) en la zona brillante está relacionada con la formación de una capa pasiva más estable que disminuye notablemente la velocidad de corrosión, en acuerdo con lo observado por Roetheli (1931).

CAPÍTULO V

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se demostró, mediante técnicas electroquímicas, que las condiciones de flujo ejercen un efecto positivo sobre la velocidad de corrosión de un acero al carbono en una solución alcalina con 200 mg/L NaCl al actuar simultáneamente sobre las cinéticas anódica y catódica del sistema. En primer lugar, la agitación promueve la disponibilidad de oxígeno disuelto en la intercara metal/solución. Esto favorece la oxidación de los cationes metálicos promoviendo la formación de capas más estables de compuestos de Fe^{+3} sobre la superficie del metal. Dichas capas proveen una mayor protección en acuerdo con los valores de resistencia a la polarización, capacitancia interfacial y densidad de corriente de corrosión.

Mediante un análisis superficial, se comprobó que un aumento en la velocidad de rotación del electrodo promueve la formación de una película pasiva con una distribución más uniforme y compacta sobre la superficie del acero. Este análisis permitió correlacionar las morfologías observadas con los oxihidróxidos característicos del hierro sugiriendo que la película pasiva está conformada por una capa interna de magnetita (Fe_3O_4) y una externa de lepidocrocita (γ-FeOOH). Adicionalmente, se evidenció la vulnerabilidad de la capa en presencia de iones cloruro ya que, independientemente de la velocidad de rotación, el daño parece haber comenzado en una picadura, dando lugar a las trazas de herrumbre compuesta por una mezcla de oxihidróxidos con diferentes morfologías.

Finalmente, el presente trabajo proporciona nueva información sobre las capas de productos de corrosión formadas sobre el acero al carbono que entrarían en contacto a corto plazo con las macromoléculas de los almidones de yuca amarga si se utilizan como bio-inhibidores de corrosión durante el transporte y tratamiento de aguas dulces.

7. PERSPECTIVAS DE ESTUDIO

En dicho sentido, se considera relevante realizar una caracterización más exhaustiva de los compuestos presentes en las capas de productos de corrosión formada sobre la superficie del acero al carbono en una solución alcalina con 200 mg/L de NaCl luego de dos horas de inmersión a 0, 1000 y 2000 rpm por medio de técnicas como Espectroscopía Raman, Espectroscopía Mössbauer, Espectroscopía Electrónica Auger o Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). Esto con el objetivo de determinar la composición química de los compuestos presentes en dichas capas y corroborar los resultados obtenidos. Adicionalmente, se propone realizar cortes transversales de las muestras corroídas y analizarlas haciendo uso de un Microscopio Electrónico de Barrido a fin de corroborar la presencia de picaduras y la secuencia de capas propuesta en el presente trabajo de investigación.

Por último, se recomienda estudiar la naturaleza de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del acero al carbono en la solución antes descrita a dos velocidades de rotación distintas: 0 y 2000 rpm, por un tiempo de inmersión de 24 horas. Esto con el objetivo de evaluar la evolución de la capa descrita en este trabajo y asegurar la comprensión del fenómeno a largo plazo para la correcta evaluación posterior de los inhibidores de corrosión.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcántara, J. (2016). An Attempt to Classify the Morphologies Presented by Different Rust Phases Formed During the Exposure of Carbon Steel to Marine Atmospheres. *Materials Characterization, 118*, 65 - 78.

Al-Moubaraki, A. (2015). Corrosion of C-Steel in the Red Sea: Effect of Immersion Time and Inhibitor Concentration. *International Journal of Electrochemical Science, 10*, 4252 - 4278.

Antunes, R. (2014). Characterization of Corrosion Products on Carbon Steel Exposed to Natural Weathering and to Accelerated Corrosion Tests. *International Journal of Corrosion*, 1 - 9.

ASMInternational. (1992). *ASM International Handbook: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection* (Vol. 13a). EEUU: The Material Information Company.

ASMInternational. (1992). *ASM International Handbook: Metallography and Microstructures* (Vol. 9). EEUU: The Materials Information Company.

Bard, A., & Stratmann, M. (2003). *Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and Oxide Films* (Vol. 4). Weinheim: Wiley-VCH.

Baylis, J. (1926). Factors Other than Dissolved Oxigen Influencing the Corrosion of Iron Pipes. *Industrial and Engineering Chemistry, 18*(4), 370 - 380.

Bello, M. (2009). *Efecto del pH sobre las propiedades del almidón de yuca modificado como bio-inhibidor de corrosión.* Trabajo de grado para optar por el Título de Ingeniero de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Bello, M. (2010). Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel An electrochemical and morphological approach. *Carbohydrate Polymers, 82*(3), 561 - 568.

Bello, M. (2015). *Estudio del Mecanismo Inhibidor del Almidón de Yuca Modificado sobre la Corrosión del Acero al Carbono.* Tesis para optar por el título Magíster en Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Bonnel, A. (1983). Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques. *Journal of the Electrochemical Society, 130*(4), 753 - 761.

Callister, W. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.* EEUU: Reverté, S.A.

Copson, H. (1952). Effects of Velocity on Corrosion by Water. *Industrial and Engineering Chemistry, 44*(8), 1745 - 1752.

Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses* (2da ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Cox, G. (1931). Effect of Oxygen Concentration on Corrosion Rates of Steel and Composition of Corrosion Products Formed in Oxygenated Water. *Industrial and Engineering Chemistry, 23*(9), 1012 - 1016.

Deberry, D. (1982). *Corrosion in Potable Water Systems.* Washinton DC: United States Environmental Protection Agency.

Duprat, M. (1985). Study of the Corrosion and Inhibition Processes of a Carbon Steel in a Low Conductivity Medium by Electrochemical Methods. *Electrochemica Acta, 30*(3), 353 - 365.

Eliassen, R. (1956). Effects of pH and Velocity on Corrosion of Steel Water Pipes. *American Water Works Association, 48*(8), 1005 - 1018.

Escalante, M. (2013). Evaluación de la Resistencia a la Corrosión por CO2 de Nuevos Aceros de Bajo Cromo Utilizados en Tubulares de Pozo Mediante Técnicas Electroquímicas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 34*(1), 76 - 85.

Foley, R. (1970). Role of the Chloride Ion in Iron Corrosion. *Corrosion-NACE, 26*(2), 58 - 70.

Fontana, M. (1978). *Corrosion Engineering* (3era ed.). Singapore: McGraw-Hill Book Company.

Forrest, H. (1931). Products of Corrosion of Steel: Factors Determining their Composition and its Influence on Rate of Corrosion in Oxygenated Water. *Industrial and Engineering Chemistry, 23*(6), 650 - 653.

Gastineau, R., & Holmquist, D. (2007). *Water Quality with Vernier.* Beaverton: Vernier Software & Technology.

Goldstein, J. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (2da ed.). New York: Plenum Press.

Gómez-Pascual, J. (2016). Caracterización de Productos de Corrosión del acero al bajo carbono en atmósferas contaminadas por compuestos de azufre. *Tecnociencia, 9*(3), 160 - 170.

Hackerman, N. (1952). Effect of Temperature on Corrosion of Metals by Water. *Industrial and Engineering Chemistry, 44*(8), 1752 - 1755.

Healy, D. (1995). *Water-Quality Characteristics of Selected Public Recreational Lakes and Ponds in Connecticut.* Hartford, Connecticut: U.S. Geological Survey.

Hem, J. (1970). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters.* Washington, D.C.: United States Government Printing Office.

Husain, A. (2010). *Physical, Chemical and Biological Aspects of Water*. Reino Unido: EOLSS Publishers Co, Ltd.

Jaén, J. (2006). Caracterización de los Productos de Corrosión de Aceros al Carbono en el Clima Tropical Marino de Sherman. *Tecnociencia, 8*(1), 49 - 63.

Kumar, J. (2013). *Corrosion of Constructional Steels in Marine and Industrial Environment.* India: Springer.

Little, B., & Lee, J. (2009). *Microbiologically Influenced Corrosion.* Arlington, EEUU: Office of Naval Research.

Little, B., & Wagner, P. (1991). Microbiologically Influenced Corrosion of Metals and Alloys. *International Materials Reviews, 36*(6), 253 - 272.

McNeill, L. (2001). Review of Iron Pipe Corrosion in Drinking Water Distribution Systems. *Journal - American Water Works Association, 93*(7), pp. 88-100.

Misawa, T. (1974). The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature. *Corrosion Science, 14*, 131 - 149.

Morcillo, M., & Chico, B. (2016). SEM/Micro-Raman Characterization of the Morphologies of Marine Atmospheric Corrosion Products Formed on Mild Steel. *Journal of Electrochemical Society, 163*(8), 426-439.

Ochoa, N. (2004). *Propriétés Inhibitrices d'un Mélange d'Amines Grasses et de Sels d'Acide Phosphonocarboxylique vis-à-vis de la Corrosion d'un Acier au Carbone. Influence des Conditions Hydrodynamiques sur le Mécanisme d'Inhibition.* Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Institut National Polytechnique de Toulouse, Francia.

Ochoa, N. (2013). Modified Cassava Starches as Potential Corrosion Inhibitors for Sustainable Development. *Materials Research, 16*(6), 1209 - 1219.

Oh, S. (1998). Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel. *Hyperfine Interactions, 112*(1), 59 - 66.

Orazem, M., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* New Jersey: Wiley.

Otero, E. (2012). *Corrosión y Degradación de Materiales* (2da ed.). Vallehermoso, Madrid: Síntesis.

Raman, A. (1989). Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests. *Metallography, 22*(1), 79 - 96.

Refait, P. (1993). The Oxidation of Ferrous Hydroxide in Chloride-containing Aqueous Media and Pourbaix Diagrams of Green Rust One. *Corrosion Science, 34*(5), 797 - 819.

Refait, P. (1998). Mechanism of Formation and Structure of Green Rust One in Aqueous Corrosion of Iron in the Presence of Chloride Ions. *Corrosion Science, 40*(9), 1547 - 1560.

Roetheli, B. (1931). Corrosion Rates of Steel and Composition of Corrosion Products Formed in Oxygenated Water as Affected by Velocity. *Industrial and Engineering Chemistry, 23*(9), 1010 - 1012.

Rossum, J. (1980). *Fundamental of Metallic Corrosion in Fresh Water.* Los Ángeles, EEUU: Roscoe Moss Company.

Sancristóbal, J. (2008). *Evaluación de las propiedades del Almidón de Yuca Modificado como Bioinhibidor de Corrosión.* Tesis para optar por el Título de Ingenierio de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Sato, N. (1989). Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes. *Corrosion, 45*(5), 354 - 368.

Silva, A. (2012). *Análisis de Falla de las Tuberías Pertenecientes al Sistema Panamericano de Hidrocapital.* Trabajo de Grado para optar por el Título de Ingeniero de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Singley, J. (1984). *Corrosion Manual for Internal Corrosion of Water Distribution Systems.* Washinton DC: United States Environmental Protection Agency.

Soare, A. (2010). Nature of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel under MArine Atmosphere Environment Investigated by Vibrational Spectroscopy. *Revista de Chimie, 61*(4), 383 - 386.

Stansbury, E. (2000). *Fundamentals of Electrochemical Corrosion.* EEUU: ASM International.

Stoodly, P. (1999). Influence of Hydrodynamics and Nutrients on Biofilm Structure. *Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement, 85*(1), 19 - 28.

Takahashi, Y. (2005). In-situ X.Ray Diffraction of Corrosion Products Formed on Iron Surfaces. *Materials Transactions, 46*(3), 637 - 642.

Tamura, H. (2008). The Role of Rusts in Corrosion and Corrosion Protection of Iron and Steel. *Corrosion Science, 50*(7), 1872 - 1883.

Uhlig, H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control.* Hoboken, New Jersey, EEUU: John Wiley & Sons, Inc. .

Waseda, Y., & Suzuki, S. (2006). *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces.* Berlin: Springer.

Wen, J. (2006). Effects of Mass Transfer and Flow Conditions on SRB Corrosion of Mild Steel. *Corrosion NACExpo*, 1 - 7.

Wen, J. (2007). Investigation of the Effects of Fluid Flow on SRB Biofilm. *NACE International: Corrosion Conference & Expo*, 1 - 11.

Whitman, G. (1924). Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel. *Industrial and Engineering Chemistry, 16*(7), 665 - 670.

Whitman, G. (1926). Corrosion of Iron. *Chemical Reviews, 2*(4), 419 - 435.

Wilson, R. (1923). The Mechanism of the Corrosion of Iron and Steel in Natural Waters and the Calculation of Specific Rates of Corrosion. *Industrial and Engineering Chemistry, 15*(2), 127 - 133.

You, D. (1993). An Investigation of the Corrosion of Pure Iron by Electrochemical Techniques and In Situ Observations. *Corrosion Science, 34*(1), 5 - 15.

9. APÉNDICES

9.1. CÁLCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO A PARTIR DE LAS MEDICIONES DE EIS.

A partir de los diagramas de impedancia electroquímica en coordenadas Nyquist, se calculó la resistencia del electrolito (R_Ω) y la resistencia a la polarización para el acero al carbono XC35 luego de dos horas de inmersión en una solución alcalina conteniendo 200 mg/L de NaCl a tres velocidades distintas: 100, 1000 y 2000 rpm. Se utilizó el método gráfico desarrollado por Orazem (2008) y el procedimiento es el que se muestra a continuación (ver **Figura 9.1**).

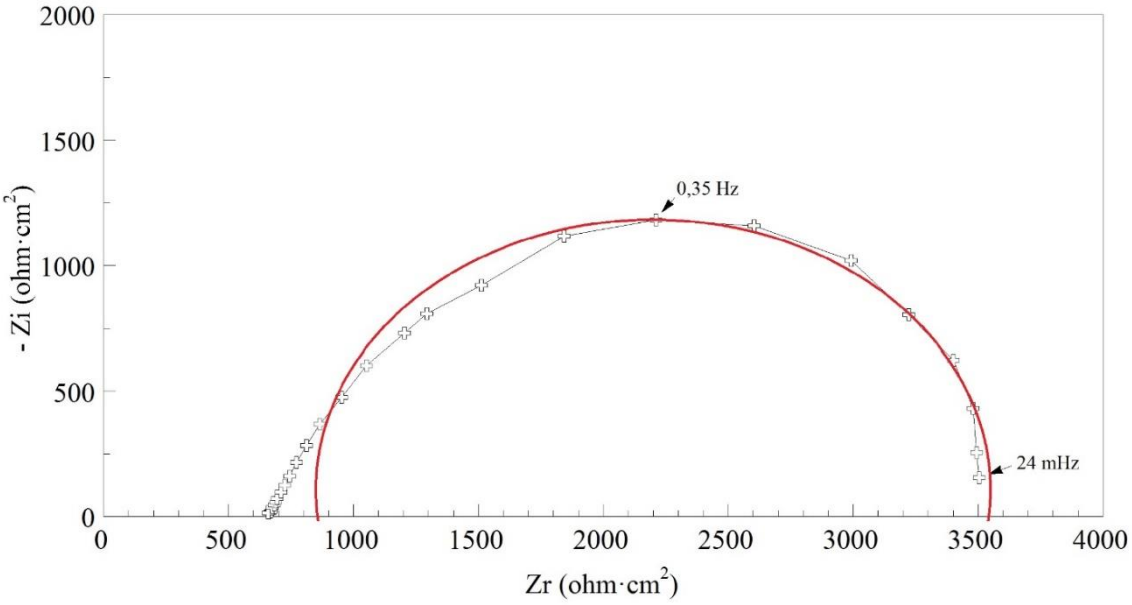


Figura 9.1: Diagrama de impedancia electroquímica en coordenadas Nyquist obtenida al potencial de corrosión luego de dos horas de inmersión para un acero XC35 en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl a una velocidad de rotación fija de 2000 rpm y su respectivo corte con el eje de coordenadas real.

Se realizaron las lecturas directas sobre el diagrama anterior, reportando los valores de la resistencia del electrolito (R_Ω) y la resistencia a la polarización (R_p). La resistencia del electrolito está representada por la impedancia del sistema cuando la frecuencia tiende a infinito (rango de alta frecuencia); es decir, la primera intersección del eje real del diagrama. Así, el valor que se obtiene es $\mathbf{R_\Omega = 650\ \Omega \cdot cm^2}$. La resistencia a la polarización se representa como el diámetro del bucle. Así, el valor de R_p se obtiene al restar la segunda intersección del eje de los reales menos la resistencia del electrolito. Por lo tanto, $R_p = 3500 - 650 \Rightarrow$ $\mathbf{R_p = 2850\ \Omega \cdot cm^2}$.

9.2. CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL

La capacitancia interfacial asociada a los bucles de los diagramas de impedancia electroquímica se determinó a partir de los valores de la resistencia a la polarización y de la frecuencia máxima asociada al punto donde el valor de –Zi es máximo, según la ecuación 9.1.

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \qquad (9.1)$$

Por lo tanto, para el caso de 2000 rpm, f_{max} = 0,35 Hz y Rp = 2850 Ω·cm^2 y así se obtiene un valor de capacitancia interfacial igual a **$C_{interfacial}$ = 159 µF/ cm^2**.

9.3. CÁLCULO DE LAS DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN

Los valores de las densidades de corriente de corrosión se calcularon de manera analítica, por medio de la ecuación Stern-Geary, y de manera gráfica, haciendo uso de las curvas de polarización. Un modelo de cálculo para las condiciones de velocidad 2000 rpm se muestra a continuación.

9.3.1. Analíticamente

Se calculó la densidad de corriente de corrosión utilizando para ello las pendientes de Tafel anódica y catódica. Éstas se calcularon en las regiones controladas por activación a ± 50 mV del potencial de corrosión (ver **Figura 9.2**).

Seguidamente, estos valores de pendiente para la rama anódica (β_a = 89 mV/Dec) y para la rama catódica (β_c = 66 mV/Dec) junto con el valor de la resistencia a la polarización observado en el diagrama de impedancia electroquímica (Rp = 2850 Ω·cm^2), se sustituyeron en la ecuación Stern-Geary para cada una de las velocidades, obteniendo así la densidad de corriente de corrosión **i_{corr} = 5,77·10^{-6} A/cm^2**.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \qquad (9.2)$$

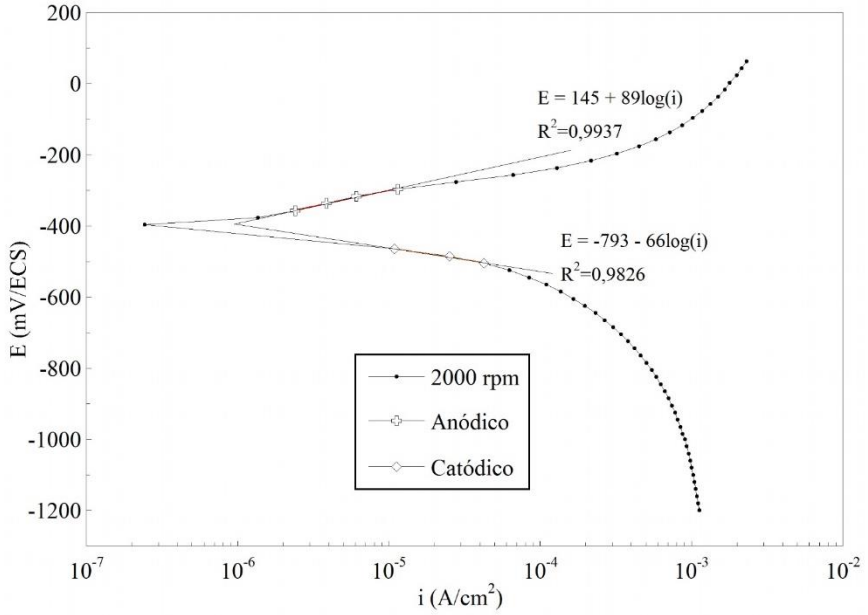


Figura 9.2: Cálculo de las pendientes de Tafel anódica y catódica a partir de la curva de polarización del acero al carbono en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl para una velocidad fija de 2000 rpm.

9.3.2. Gráficamente

De manera gráfica, se leyó la densidad de corriente de corrosión de la curva de polarización como se muestra en la **Figura 9.3**, dando un valor de $\mathbf{i_{corr} = 1{,}1 \cdot 10^{-6}\ A/cm^2}$.

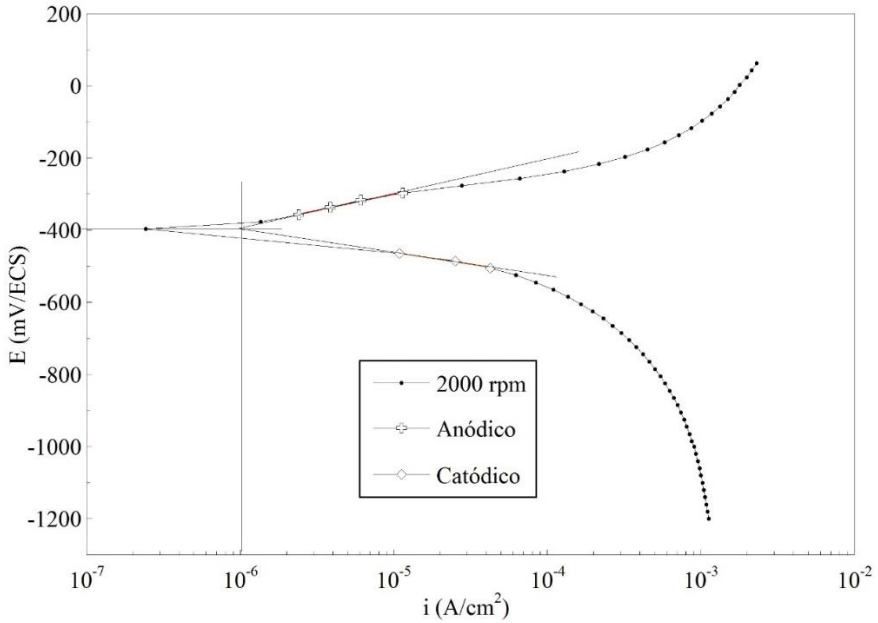


Figura 9.3: Lectura de la densidad de corriente de corrosión directamente de la curva de polarización del acero al carbono en una solución alcalina de 200 mg/L NaCl a una velocidad fija de 2000 rpm para la obtención de la densidad de corriente de corrosión.

9.4. CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Finalmente, el valor de la velocidad de corrosión (VC) se obtuvo a partir de la Ley de Faraday, según la siguiente ecuación:

$$VC = K_1 \cdot \frac{i_{corr}}{\rho} \cdot (PE) \qquad (9.3)$$

donde K_1 es una constante ($3{,}27 \cdot 10^{-3}$ mm·g/μA·cm·año); ρ, la densidad del metal (7,86 g/cm^3); PE, el peso equivalente del acero al carbono (27,92) e i_{corr}, la densidad de corriente de corrosión en μA/cm^2. Para este cálculo, se utilizaron los datos de densidad de corriente de corrosión obtenidos por medio de la ecuación Stern-Geary debido a que estos valores son más representativos del proceso corrosivo.

Así, la velocidad de corrosión en este caso fue de **VC = 0,06702 mm/año**. Estos datos se pasaron a milipulgadas por año (mpy) para hacer la comparación con la tabla de resistencia relativa a la corrosión de Fontana (1978) según VC = 0,06702·39,3701(milipulgadas/año). Por lo tanto, se obtuvo un valor de **VC = 2,639 mpy**.