



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN SOLUCIONES SALINAS
DE NaCl Y EL EFECTO DE LA HIDRODINÁMICA.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

VICTOR ANDRÉS EDUARDO VILLAGRÁN OLIVERA

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

LUIS CÁCERES VILLANUEVA

HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE

JULIO 2012

Resumen

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FECHA: 25 DE JULIO DEL 2012

POR: VICTOR ANDRÉS VILLAGRÁN OLIVERA

PROFESOR GUÍA: TOMAS VARGAS VALERO

Este estudio consistió en determinar el efecto de la hidrodinámica en la corrosión de acero al carbono en soluciones con concentraciones de NaCl en el rango 0,01-0,1 M. Para esto se fabricó una celda en acrílico en la cual se colocó una placa de acero rectangular. La forma triangular del canal de la celda permite tener un gradiente de velocidades sobre la placa de acero. Se realizó un estudio cualitativo fotografiando las placas rectangulares de acero antes y después de ser corroídas. Se utilizó SEM-EDS para el análisis de la superficie del acero sin corroer y después de ser corroído, lo que permitió observar y contar los picados y las inclusiones compuestas de Mn, Al, Ca, S, O y Fe. Para comparar cuantitativamente la velocidad de corrosión entre las placas se contó el número de “núcleos de corrosión” a simple vista y el número de picados utilizando las microfotografías tomadas por una cámara digital conectada a un microscopio óptico. A partir de las mediciones se determinó que el número de picados disminuye con el aumento de la velocidad del fluido y que hay, además, una velocidad crítica sobre la cual la formación de picaduras se inhibe completamente. Se determinó que la velocidad crítica se encuentra en el rango 1-2,5 [m/s], sin embargo no se observó una dependencia clara de esta velocidad crítica en función de la concentración de NaCl. Esta velocidad crítica es similar a la medida en otros metales, lo que lleva a concluir que la inhibición o disminución de la corrosión se debe a la rápida repasivación producto de la alta transferencia de masa entre la superficie y la solución de los reactantes (oxígeno) y productos de corrosión.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mis padres por su apoyo durante toda mi carrera. Ellos me han permitido estudiar y siempre se han esforzado para que me vaya bien. También a mis hermanos, Juani y Catalina, ya que yo he tratado de ser un ejemplo para ellos, al ser yo su hermano mayor, lo que me motiva a dar lo mejor y a aconsejarlos para que su futuro sea excelente.

También agradezco a mi profesor guía, Tomás Vargas, por la proposición del tema, apoyo, críticas y correcciones para mejorar el trabajo. Este estudio se encuentra dentro del proyecto Fondecyt 1090733.

A la señora Ema Fonseca, encargada del laboratorio de biohidrometalurgia, que cooperó durante toda mi estadía en su laboratorio y me cuidó, al igual que a todos nuestros compañeros, de los peligros de los ácidos y otros productos químicos.

Mis agradecimientos a don Juan Donoso, quien fabricó la celda de acrílico y me aconsejó mejoras a los planos originales.

A todos mis amigos y compañeros de la U, que han sido una parte muy importante de mi vida universitaria durante las clases, conversaciones, discusiones, laboratorios y muchos otros momentos.

Contenido

Índice de figuras	III
Índice de tablas	VII
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes generales.....	1
1.2 Principios de electroquímica	3
1.2.1 Cinética electroquímica [2]	3
1.3 Acero al carbono	6
1.4 Corrosión por picado en acero al carbono.....	9
1.4.1 Inclusiones no metálicas: mecanismos de iniciación, propagación y reacciones de disolución de inclusiones	13
1.4.2 Modelo de Galvele e $i \cdot x$ crítico	17
1.4.3 Crecimiento del film pasivo.....	18
1.4.4 Estructura y formación del film pasivo [12]	18
1.4.5 Efecto del NaCl en la corrosión por picado: mecanismo de reacción [12]	21
1.5 Teorías sobre la ruptura del film pasivo (passivity breakdown) [12]	22
1.6 Efecto de la temperatura	23
1.7 Efecto de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión.....	24
1.8 Procesos estocásticos y dinámica de la corrosión por picado	33
2. Objetivos	34
2.1 Objetivo general.....	34
2.2 Objetivos específicos.....	34
3. Metodología experimental.....	35
3.1 Materiales	35
3.2 Experimentos y análisis.....	38
3.2.1 Descripción de los experimentos	38
3.2.2 SEM-EDAX.....	40
3.2.3 Metalografías	41
4. Resultados y discusiones.....	43
4.1 Microestructura y composición del acero.....	43
4.1.1 Análisis metalográfico y SEM-EDS de la superficie de acero.....	43
4.1.2 Densidad de inclusiones y composición de las inclusiones.....	46

4.2	Densidad de picados y núcleos de corrosión en función de la posición y el tiempo	50
4.3	Hipótesis sobre la inhibición de la corrosión con el aumento de la velocidad del flujo.....	55
4.4	Simulación Comsol: Campo de velocidades en 2D.....	56
4.4.1	Rango de velocidades críticas obtenidas utilizando el modelo de turbulencia $k - \epsilon$ y utilizando inspección visual. Discusiones sobre los resultados y la velocidad crítica de inhibición de la corrosión.	59
4.5	SEM-EDS de las placas corroídas. Morfología de los picados y el óxido y composición de los óxidos de hierro.	61
4.6	Comparación de la superficie antes y después del proceso de corrosión en 2 posiciones diferentes utilizando microfotografías tomadas a 40x de amplificación.....	65
4.7	Concentración de oxígeno sobre la placa de acero, capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa.....	68
4.7.1	Caso laminar.....	69
4.7.2	Caso turbulento.....	73
5.	Conclusiones.....	77
6.	Sugerencias para estudios posteriores	78
7.	Referencias.....	79
	Links.....	82
8.	Anexos.....	83
8.1	Anexo A: Planos de la celda de acrílico	83
8.2	Anexo B: Tablas de los gráficos	87
8.2.1	Número de núcleos de corrosión por franja.	87
8.2.2	Nº núcleos de corrosión en función del tiempo.....	88
8.3	Anexo C: Gráficos simulación COMSOL 2D	90
8.4	Nomenclatura.....	94

Índice de figuras

Figura 1. (a) y (b) picados sobre superficies metálicas a simple vista. (c) Forma de cavidad de los picados, estas figuras muestran que los picados no se pueden detallar sólo por microscopía superficial, además algunos picados se esconden bajo una capa superficial pasiva que bloquea el orificio.[33][34][35]	2
Figura 2. Fotos de placas de acero al carbono sometidas a flujos de agua con 0,01M de NaCl a distintas velocidades promedio (a) 0,08[m/s] (b) 0,61[m/s] (c) 2,25[m/s]. [40]	2
Figura 3. Corriente normalizada según la corriente límite (i/i_l) en función del sobrepotencial, η o curva corriente sobrepotencial [3].	5
Figura 4. Diagrama potencial-pH del hierro en agua [30].	7
Figura 5. Diagrama hierro-carburo de hierro [32].	7
Figura 6. Diagramas de Pourbaix o Potencial-pH para los sistemas $MnS - H_2O - Cl$ –(figura izquierda) y $(Fe_{0,1}Mn_{0,9})S$ (figura derecha) [11].	8
Figura 7. Inclusiones de MnS en acero. (a) acero inoxidable [11] (b) tipos de inclusiones: dúplex óxido-sulfuro(A, B y C) (d) inclusiones en acero con 0,012% en masa de S [21].	9
Figura 8. Dibujo que muestra las principales reacciones en la corrosión por picado [29].	10
Figura 9. Curva logaritmo de la densidad de corriente v/s potencial obtenida de un barrido de potencial donde se aprecian los potenciales característicos [9].	11
Figura 10. Picados metaestables en acero inoxidable [39].	11
Figura 11. Curvas de polarización anódica potencio-dinámica para un electrodo de acero al carbón en distintas concentraciones de $NaCl$ [13] (Potencial medido con respecto al electrodo saturado de calomel, SCE)	12
Figura 12. Potencial de picado vs concentración en % masa de $NaCl$ [13].	12
Figura 13. (a) corte transversal del rust de acero al carbono, se distinguen una capa externa más clara, en contacto con el medio ambiente y otra interna más oscura, sobre la matriz de acero, (b) composición de la zona A de la Figura 12(a) [30].	13
Figura 14. Dibujo esquemático del ataque de la corrosión a la interfase MnS inclusión/matriz metálica en acero inoxidable [11].	14
Figura 15. Clasificación de procesos de nucleación de picados [11].	16
Figura 16. Distribución de los productos de la corrosión del hierro como función de $x \cdot i$ (profundidad del picado multiplicado por la densidad de corriente) [4].	18
Figura 17. Solubilidades de productos de corrosión en función del pH [12].	20
Figura 18. Velocidad inicial de oxidación con aire de Fe^{2+} como una función del pH $[Fe^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. Aire saturado con $O_2 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 20°C [12].	20
Figura 19. Curvas de polarización potencio-dinámica de dúplex stainless steel 2205 (DSS 2205) en 0,1 M $NaCl$ a diferentes temperaturas. Velocidad de barrido 1 [mV/s] [10].	23
Figura 20. Diagrama de Evans de un barrido de potencial de un metal con comportamiento activo-pasivo. Se observa la curva de reacción catódica a diferentes velocidades del fluido y los puntos de intersección con la curva de reacción anódica [16].	24
Figura 21. Velocidad de corrosión vs velocidad del fluido [16].	24
Figura 22. Perfil de concentración según el largo de una cavidad con paredes corroídas. La distancia corresponde a la distancia desde el fondo de la cavidad [8].	25

Figura 23. Modelo conceptual del proceso que ocurre durante la corrosión localizada en presencia de un flujo externo [23].....	26
Figura 24. Perfil de velocidad promedio adimensional de flujo turbulento cercano a una pared lisa [31].	30
Figura 25. Diagrama de estabilidad con curvas de amplificación para un flujo sobre una placa plana [36].	32
Figura 26. Regiones de inestabilidad de una capa límite de Blasius (flujo sobre placa plana) en plano (Re , α) [37].	32
Figura 27. Plano simplificado del equipo de corrosión. Elementos: celda de acrílico, bomba, válvula, estanque solución NaCl, estanque agua de enfriamiento, rotámetro y mangueras. Las longitudes se expresan en [cm].	35
Figura 28. Dibujo de un canal donde se aprecian las capas límite, el largo de entrada (“entrance length”) y las secciones de flujo en desarrollo y desarrollado.	36
Figura 29. Foto del equipo de corrosión instalado.	37
Figura 30. Detalle de la placa de acero ubicada en la zona triangular de la celda de corrosión	38
Figura 31. Placa de acero pulida y colocada en la tapa de acrílico.	39
Figura 32. Placa de acero corroída con la ubicación de las coordenadas donde se tomaron las microfotografías. La flecha indica la dirección del flujo.	39
Figura 33. Placa de acero corroída con las 5 secciones numeradas y demarcadas.	40
Figura 34. Equipo de SEM-EDS (izquierda). Detalle de 4 discos ubicados en la cámara de vacío para analizar con SEM-EDS (derecha).	41
Figura 35. Metalografía de acero ferrítico-perlítico [38].	42
Figura 36. (a) Placa pulida antes del ataque (b) atacada con nital al 2% (c) atacada con Heyn’s reagent y sulfur print (d) atacada con sulfur print.	44
Figura 37. Placa 10 pulida y sin corroer.	45
Figura 38 Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó una medición de EDS.	45
Figura 39 Espectro obtenido del EDS de la placa 10 en el recuadro rosado de la Figura 38.	45
Figura 40. Fotografía SEM utilizada para conteo de inclusiones. Los granos de color negro corresponden a inclusiones.	47
Figura 41. Fotografía SEM utilizada para conteo de inclusiones. Los granos de color negro corresponden a inclusiones.	47
Figura 42. Placa atacada con Nital, se observan los bordes de granos de la ferrita e inclusiones	48
Figura 43. Placa atacada con Nital donde se observan claramente bordes de grano de ferrita e inclusiones.	48
Figura 44. Inclusión en placa pulida con alúmina.	49
Figura 45. (a) Microfotografía (b) Microfotografía tratada con ImageJ, (c) imagen (b) con el conteo de picados.	50
Figura 46. Densidad de picados vs posición para 2 placas a distintas concentraciones (Placas 16 y 17). El conteo se realizó utilizando el programa ImageJ.	51
Figura 47. Densidad de picados vs velocidad del fluido para 2 placas a distintas concentraciones (Placas 16 y 17). El conteo se realizó utilizando el programa ImageJ.	51
Figura 48. Densidad de núcleos de corrosión en cada sección de la placa de acero en función de la posición.	52

Figura 49. Densidad de núcleos de corrosión en cada sección de la placa de acero en función de la velocidad del fluido.	53
Figura 50. Placa 4 después de 4 horas bajo un caudal de 10[l/min] en solución acuosa al 0,01 M de NaCl.	53
Figura 51. Fotografía placa 5. 0,01 M NaCl y 5 l/min. La flecha indica la dirección del flujo.....	54
Figura 52. Fotografía placa 14. 0,08 M NaCl y 5,5 l/min.	54
Figura 53. Ampliaciones fotografía placa 14(Figura 52) en la misma escala de la zona angosta (izquierda) y ancha (derecha).....	54
Figura 54. N° núcleos de corrosión vs tiempo. Se han adjuntado polinomios de segundo orden como curvas de tendencia o aproximación de los datos experimentales. La curva de la placa 14 posee más núcleos de corrosión debido a que se utilizó una cámara digital de 12 megapíxeles, mientras que para las placas 16 y 17 se utilizó una cámara de 4 megapíxeles.	55
Figura 55. Velocidad vs posición en un corte transversal (perpendicular al eje central, marcada en rojo en la figura de la derecha).....	57
Figura 56. Esta figura indica la posición y la dirección del eje central en la celda y sobre la placa de acero para las Figura 57 y Figura 58.....	57
Figura 57. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] en flujo laminar. Velocidad vs posición en el eje central y velocidad media.....	58
Figura 58. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] utilizando el modelo de turbulencia $k - \epsilon$ standard. Velocidad vs posición en el eje central....	58
Figura 59. Concentración molar de NaCl en función de la velocidad crítica que inhibe o disminuye la corrosión.	60
Figura 60 Picados hemisféricos en placa 5.....	61
Figura 61. (Izquierda) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó la medición de EDS. (Derecha) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.	61
Figura 62. EDS de la superficie del acero en el recuadro rosado de la figura 53.	62
Figura 63. Film de óxido en placa 8.	62
Figura 64. (Derecha) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó la medición de EDS. (Izquierda) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.	62
Figura 65. Film de óxido en placa 15.	63
Figura 66. (Derecha) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó la medición de EDS. (Izquierda) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.	63
Figura 67. Foto SEM donde se observan 2 tipos de rust. A la izquierda óxido más compacto pero agrietados y a la derecha óxido formado por pequeños filamentos amontonados.....	64
Figura 68. Inclusion en placa corroída, debido al borde “carcomido” o disuelto se trataría de un picado metaestable.	64
Figura 69. Microfotografía de Placa 16 pulida y sin corroer en las coordenadas (6,3). La figura de la derecha muestra la posición de las coordenadas (6,3) sobre la placa de acero.....	65
Figura 70. Microfotografía de Placa 16 corroída en las coordenadas (6,3).	66
Figura 71. Microfotografía de Placa 16 corroída y pulida con alúmina para extraer el óxido en las coordenadas (6,3).	66
Figura 72. Microfotografía de Placa 16 pulida y sin corroer en las coordenadas (14,3). La figura de la derecha muestra la posición de las coordenadas (14,3) sobre la placa de acero.....	66

Figura 73. Microfotografía de Placa 16 corroída en las coordenadas (14,3).	67
Figura 74. Microfotografía de Placa 16 corroída y pulida con alúmina para extraer el óxido en las coordenadas (14,3).	67
Figura 75. f y f' en el rango de velocidad adimensional 0-0,9 y sus respectivas aproximaciones cuadrática y lineal.	71
Figura 76. Espesor de capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa o concentración para una placa plana con una velocidad de entrada del fluido de 2 [m/s].	72
Figura 77. Espesor de la capa de transferencia de masa o concentración para una placa plana con una velocidad de entrada del fluido de 2 [m/s].	72
Figura 78. Velocidad eje central en función de la posición en el eje central.	74
Figura 79. Velocidad friccional en función de la posición en el eje central.	74
Figura 80. Espesor capa sublaminaar en función de la posición en el eje central.	75
Figura 81. Vista superior del bloque inferior sin el canal conectado.	83
Figura 82. Vista lateral del bloque inferior.	83
Figura 83. Vista lateral corte eje central del bloque inferior.	84
Figura 84. Vista lateral del borde delantero del bloque inferior de la celda.	84
Figura 85. Vista superior en 3D de los bloques superior, inferior y la empaquetadura de goma que se ubica entre los 2 bloques. No se muestran las placas laterales colocadas para evitar las fugas de agua, ni las perforaciones donde se colocan los tornillos.	84
Figura 86. Vista 3D del bloque inferior donde se aprecia el corte interior donde se instala la tapa con la placa de acero de 1[mm] de espesor.	85
Figura 87. Vista 3D del bloque superior donde se aprecia el sector triangular fresado.	85
Figura 88. Vista inferior tapa. La zona achurada corresponde a la zanja donde se ubica el o'ring. Sobre el rectángulo central se adhiere la placa de acero.	86
Figura 89. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] en flujo laminar: (a) gráfico en 3D de las velocidades en función de la posición; (b) gráfico 2D de la velocidad en función de la corrosión; (c) gráfico de la velocidad en función de la posición para un corte transversal;	91
Figura 90 . Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] utilizando el modelo de turbulencia $k - \epsilon$ standard: (a) gráfico en 3D de las velocidades (en [m/s]) en función de la posición; (b) gráfico 2D de la velocidad en función de la corrosión; (c) gráfico de la velocidad en función de la posición para un corte transversal.	93

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación y numeración de los experimentos realizados correctamente a distintas concentraciones y caudales.	38
Tabla 2. Área de cada sección de la placa expuesta al flujo de solución de NaCl, área fotografiada y porcentaje del área fotografiada con respecto al área total de cada sección.	40
Tabla 3. Reactivos de las metalografías, composición y principales características.	41
Tabla 4. Composición química del acero SAE 1010 en porcentaje másico.	43
Tabla 5. Composición elemental en porcentaje másico de la superficie analizada con EDS del recuadro rosado de la Figura 38.	46
Tabla 6. Composición másica elemental de la inclusión de la Figura 44.	49
Tabla 7. Rango de velocidades críticas para las placas corroídas. La posición entre paréntesis es con respecto al extremo más delgado de la celda o a mayor velocidad.	60
Tabla 8. Propiedades del agua pura. [24][2]	68
Tabla 9. Propiedades de la solución para la $NaCl = 0,5 \text{ molal mol NaCl/kg solvente} = 2,83\%m/m$. [25][26].....	69

1. Introducción

1.1 Antecedentes generales

La corrosión es un fenómeno que provoca la degradación de todo tipo de materiales, por lo tanto se presenta en casi todos los ámbitos de la ingeniería. En particular la corrosión del acero al carbono es importante dado que el hierro es el metal más utilizado en la actualidad debido a las buenas propiedades mecánicas que posee y su abundancia en la superficie terrestre. Se utiliza en diversas áreas de la ingeniería como por ejemplo en:

- Construcción: vigas de acero, barras de acero para hormigón armado.
- Industrias químicas: reactores, cañerías, bombas, etc.
- Industria automotriz y marítima: barcos, motores.
- Materiales diversos: envases de conservas, electrodomésticos, equipos electrónicos, etc.

Sin embargo la corrosión afecta de manera notable al acero al carbono de variadas maneras. La corrosión se define según D. Landolt “Reacción interfacial irreversible de un material con su medio ambiente, lo que provoca un consumo del material o disolución del material en el medio ambiente”[1]. Existen diversos tipos de corrosión y clasificaciones, como por ejemplo: corrosión por picado, intergranular, galvánica, bajo tensión, selectiva, a altas temperaturas y por grietas por nombrar algunas, además de la fragilización por hidrógeno (*hydrogen embrittlement*) e incluso la erosión y la degradación por radiación ultravioleta son envueltas bajo el nombre de corrosión. Estos tipos de corrosión se pueden presentar de manera aislada o acopladas en un mismo material, como por ejemplo la corrosión por picado y la corrosión por grietas.

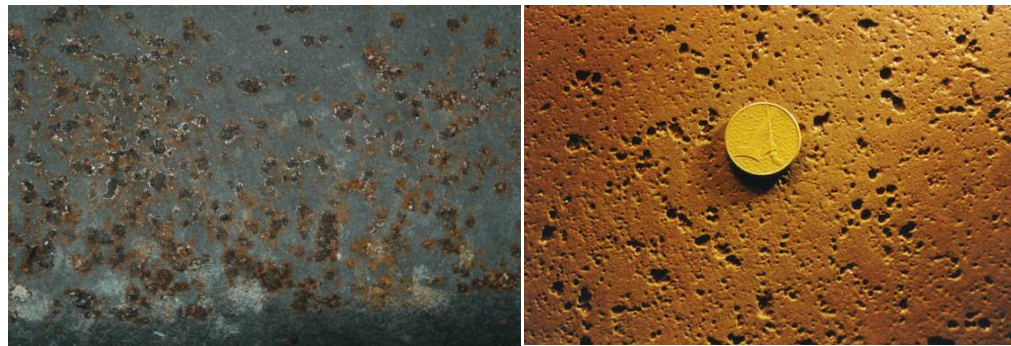
El estudio de la corrosión, su prevención y tratamiento involucra distintas áreas de la ingeniería y ciencias, principalmente la ciencia de los materiales y la electroquímica, pero también la química, ingeniería química y la biología debido a que existen compuestos anticorrosivos orgánicos y otros producidos por bacterias, así como corrosión acelerada por algunas bacterias.

El presente estudio se centra en la corrosión por picado de acero al carbono. Se ha elegido acero al carbono debido a que es una de las aleaciones de acero más utilizadas y de menor costo. La corrosión por picado se define como un ataque local de una superficie pasiva. Necesita la presencia de iones agresivos como Br^- , Cl^- , I^- y de un oxidante. Se manifiesta por la formación de pequeñas cavidades ubicadas en grietas y en posiciones aleatorias, mientras que la superficie pasiva se mantiene intacta [1]. En el capítulo 1.4 se presentan más detalles sobre la corrosión por picado. Las figuras (1a), (1b) y (1c) muestran los efectos visibles de la corrosión por picados y la forma de los picados.

Conocer los mecanismos de corrosión, la cinética y el tiempo de duración del material afectado por corrosión por picado en un ambiente y condiciones determinadas permite prevenir y/o anticipar la falla y buscar un método para evitar o minimizar los efectos indeseados. Se utilizan soluciones salinas de NaCl debido a que esta molécula se encuentra en gran proporción

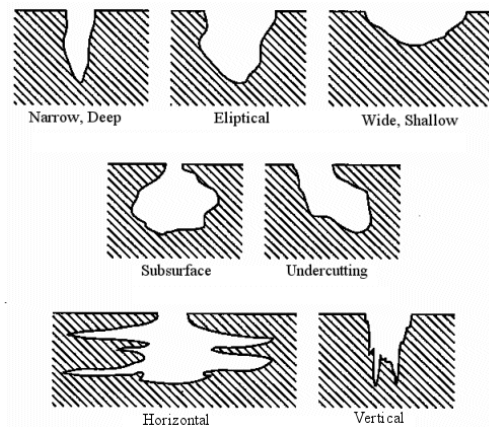
en el agua con respecto a otras moléculas. En particular el NaCl presenta una concentración sobre el 80% en masa de las sales en el agua de mar.

En el presente estudio se analiza el efecto de la hidrodinámica sobre la aparición del picado y su expansión en placas de acero al carbono de gran tamaño. Un antecedente relevante es la existencia de una velocidad de flujo sobre la cual la corrosión por picado es inhibida, a esta velocidad se le llama velocidad crítica [3]. La Figura 2 muestra el efecto de la velocidad del fluido sobre el picado.



(a)

(b)



(c)

Figura 1. (a) y (b) picados sobre superficies metálicas a simple vista. (c) Forma de cavidad de los picados, estas figuras muestran que los picados no se pueden detallar sólo por microscopía superficial, además algunos picados se esconden bajo una capa superficial pasiva que bloquea el orificio.[33][34][35]

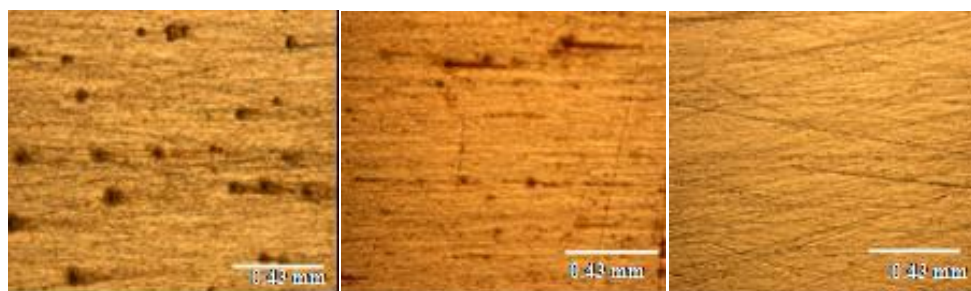


Figura 2. Fotos de placas de acero al carbono sometidas a flujos de agua con 0,01M de NaCl a distintas velocidades promedio (a) 0,08[m/s] (b) 0,61[m/s] (c) 2,25[m/s]. [40]

Para esto las placas de acero al carbono se someterán a distintas soluciones y condiciones de flujo controladas. Las placas se analizarán con métodos microscópicos antes y después de los ensayos de corrosión utilizando SEM (scanning electronic microscopy), EDAX (energy-dispersive X-ray microscopy), metalografía. EDAX permitirá la identificación de la composición superficial.

El problema matemático de la corrosión implica acoplar distintos procesos como la difusión, convección, transferencia de cargas en las interfaces, migración por efecto de un campo eléctrico de muy baja intensidad y modificación de la interfase en el transcurso del tiempo. La última condición mencionada es llamada en matemática problema de Stefan [12], este problema se encuentra también en el estudio de los cambios de fase. El análisis matemático es bastante complejo, incluso algunos autores [6] han postulado mecanismos o procesos estocásticos para simular la corrosión y su expansión en la superficie.

Los efectos de la hidrodinámica sobre los patrones de corrosión en placas de acero al carbono de gran tamaño no poseen suficientes estudios, luego de revisar publicaciones en diferentes fuentes se ha encontrado un bajo número de publicaciones de los años 80 y 90 y pocos autores que estudian el tema, en comparación al número de publicaciones sobre compuestos anticorrosivos y temas similares. Sin embargo, en los últimos, quizás gracias a la mayor velocidad y capacidad de los computadores y nuevos instrumentos de medición que poseen mayor precisión, se han publicado varios estudios y modelos sobre la dinámica la corrosión, que poseen mayor precisión al considerar más variables (coeficientes de actividad, efecto de las inclusiones de MnS) aumentando su complejidad y precisión.

Finalmente, como ejemplo de la prevención y predicción de las fallas de materiales en las industrias, existen métodos estandarizados para medir la corrosión. Se utilizan los llamados “cupones” de corrosión de diversos materiales y dimensiones, a los cuales luego de un período de prueba bajo un ambiente determinado se mide la variación de su masa en un tiempo determinado y se estima una velocidad de corrosión aproximada. Este método es el más ampliamente aplicado. Otros equipos más sofisticados utilizan métodos electroquímicos que miden en tiempo real la corrosión de un material. Para la corrosión por picado existen instrumentos que miden la profundidad de los picados. Estos datos, el momento de aparición o frecuencia de aparición de picados y la profundidad de los picados en el tiempo, se pueden utilizar para estudiar el avance de la corrosión y aproximarlos por distribuciones de probabilidad.

1.2 Principios de electroquímica

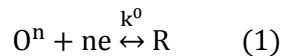
1.2.1 Cinética electroquímica [2]

La termodinámica nos permite saber si una reacción electroquímica será galvánica o se deberá aplicar una diferencia de potencial para llevarla a cabo, pero no aporta información sobre la velocidad a la que se llevará a cabo este proceso. Como ejemplo, consideremos la reacción de reducción del catión hidrógeno sobre distintos metales: sobre platino la reacción es rápida en condiciones estándar, mientras que sobre otros metales la reacción es varios órdenes de magnitud menor bajo las mismas condiciones.

La velocidad de una reacción electroquímica depende principalmente de 2 fenómenos: la transferencia de masa entre el *bulk* de la solución a la superficie y la transferencia de electrones en la interfase sólido-líquido.

Además en algunos casos los mecanismos de reacción poseen varias reacciones o etapas en vez de una semi-reacción. Otro fenómeno de importancia es la adsorción y desorción de los compuestos de la superficie, los cuales dependen de la composición, concentración de electrolitos y potencial de la superficie.

Para no sobrecargar esta introducción sobre la cinética electroquímica, postularemos la ecuación de corriente sobrepotencial (detalles de la deducción en la referencia [2]), la cual permite representar matemáticamente, en un amplio rango de corrientes, potenciales y compuestos, la relación entre la corriente y el sobrepotencial a partir de unos pocos parámetros que se obtienen de mediciones en laboratorio. La ecuación (2) se basa en la teoría del complejo activado simplificado para la semi-reacción (1) y las constantes cinéticas de las reacciones siguen una forma de Arrhenius.



$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(0, t)e^{-\alpha n f(E-E^0)}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} - \frac{C_R(0, t)e^{-(1-\alpha) n f(E-E^0)}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} \quad (2)$$

$i_0 = nFAk^0 C_O^* e^{-\alpha n f(E_{eq}-E^0)}$: corriente de intercambio, es la corriente circulante a $\eta = 0$

k^0 : constante cinética estándar

C_O^*, C_R^* : Concentración del oxidante y el reductor en el *bulk* de la solución.

$C_O(0, t), C_R(0, t)$: concentración del oxidante y el reductor en la superficie en función de t .

$\eta = E - E_{eq}$: sobrepotencial.

E_{eq} : potencial de equilibrio, a este potencial la corriente total es nula, entonces $i_c = i_a$

i_c, i_a : corrientes catódica y anódica; $f = \frac{F}{RT}$; F : constante de Faraday

α : coeficiente de transferencia, mide la simetría de la barrera energética del c. a.

La Figura 3 muestra las principales características presentadas en la ecuación (2), es decir, la corriente total, suma de las corrientes anódicas (i_a) y catódicas (i_c), también la corriente límite i_l , la corriente de intercambio i_0 y el potencial de equilibrio E_{eq} .

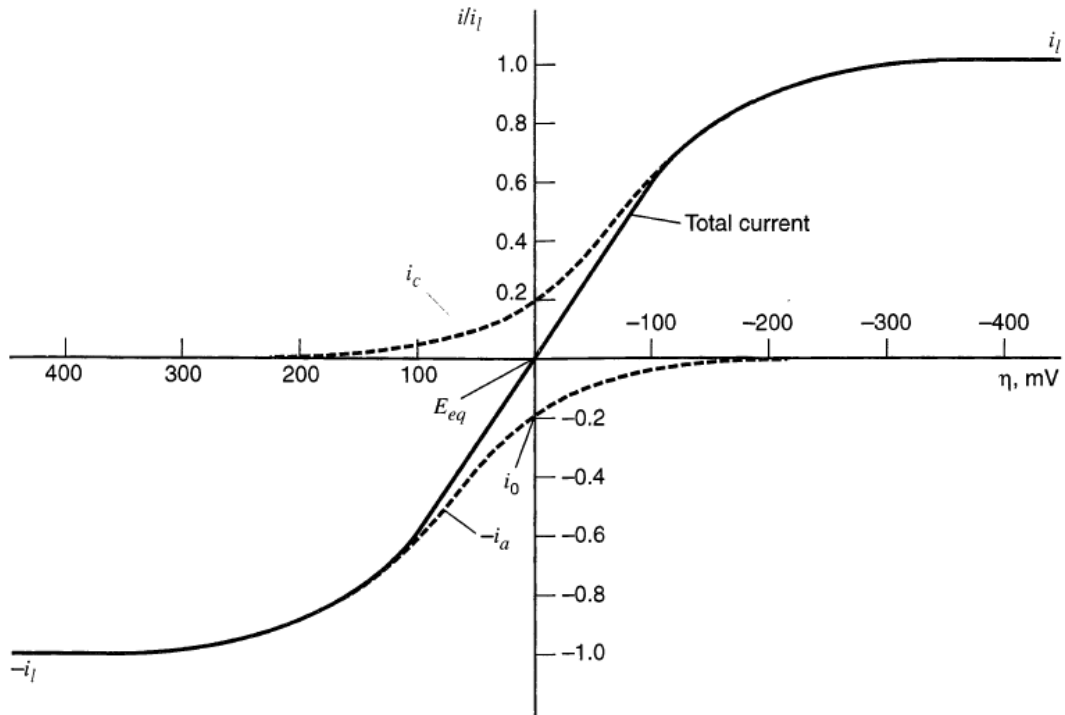


Figura 3. Corriente normalizada según la corriente límite (i/i_l) en función del sobrepotencial, η o curva corriente sobrepotencial [3].

Simplificaciones:

- Cuando no hay efectos de la transferencia de masa, es decir, la transferencia de masa es rápida y las concentraciones en la superficie del electrodo son iguales a las del bulk de la solución. En este caso se presentan 2 simplificaciones: (a) a bajos sobrepotenciales la relación corriente sobrepotencial es lineal; (b) a altos sobrepotenciales la ecuación (2) se transforma en una relación de Tafel donde el sobrepotencial es proporcional a menos el logaritmo natural de la corriente total, en este caso la corriente catódica predomina sobre la anódica o viceversa.
- Con efectos de la transferencia de masa, es decir las concentración entre el *bulk* de la solución y la superficie del electrodo son diferentes. En este caso se presentan también 2 simplificaciones: (a) a bajos sobrepotenciales la relación es dominada por el fenómeno de transferencia de carga en la interfase sólido-solución,(b) a altos sobrepotenciales, predomina la transferencia de masa, siendo mucho más lenta que la transferencia de carga en la interfase y por lo tanto se alcanza una corriente límite constante, i_l .

En corrosión, al potencial E_{corr} se le conoce como potencial de corrosión, y a la corriente catódica y anódica, que son iguales en el, E_{corr} , como corriente de corrosión, i_{corr} .

A partir de la corriente de corrosión se puede determinar la velocidad de corrosión en flujo molar o másico a partir de la ley de Faraday.

$$r_{\text{cat}} = r_{\text{an}} = \frac{i_{\text{corr}}}{nF} \left[\frac{\text{moles}}{\text{s}} \right] \quad (3)$$

Según la teoría de potenciales mixtos, la corrosión ocurre debido a varias reacciones electroquímicas acopladas, las que dependen de la composición del electrolito y la superficie. Luego, en rigor, la velocidad de corrosión se expresa de la siguiente forma:

$$V_{\text{corr}} = \sum \frac{I_{c,k}}{n_k F A} = \sum \frac{I_{a,k}}{n_k F A} \quad (4)$$

n_k : electrones intercambiados en la reacción k

A : área superficial

$I_{c,k}, I_{a,k}$: corrientes catódica y anódica

1.3 Acero al carbono

El acero al carbono (“carbón steel” en inglés) es un acero con un contenido en masa de carbono inferior al 2%, sin contenidos mínimos especificados de cromo, cobalto, niobio, molibdeno, níquel, titanio, tungsteno, vanadio o zirconio, con contenidos máximos de 1,65% de manganeso y de 0,6% de silicio. El contenido de azufre se encuentra en torno al 0,05%.

La Figura 4 muestra el diagrama de Pourbaix o potencial-pH para el hierro en una solución acuosa. En esta figura se pueden ver los compuestos formados por el hierro y las zonas de estabilidad de cada uno: inmunidad, pasividad y corrosión.

El acero al carbono a utilizar durante las experiencias corresponde al tipo SAE 1010 (ver Tabla 4). Según la cantidad de carbono de un acero se obtienen diferentes microestructuras estables: ferrita, perlita, cementita (ver Figura 5). Los procesos de solidificación y los tratamientos térmicos modifican estas estructuras y crean algunas metaestables: martensita, bainita, esferoidita. Las estructuras metaestables no se muestran en los diagramas fases, pero sí en los diagramas de transformación isotérmica o gráfica de transformación tiempo-temperatura o T-T[32]. La microestructura del acero permite predecir y ajustar sus propiedades mecánicas de elasticidad, plasticidad o ductilidad.

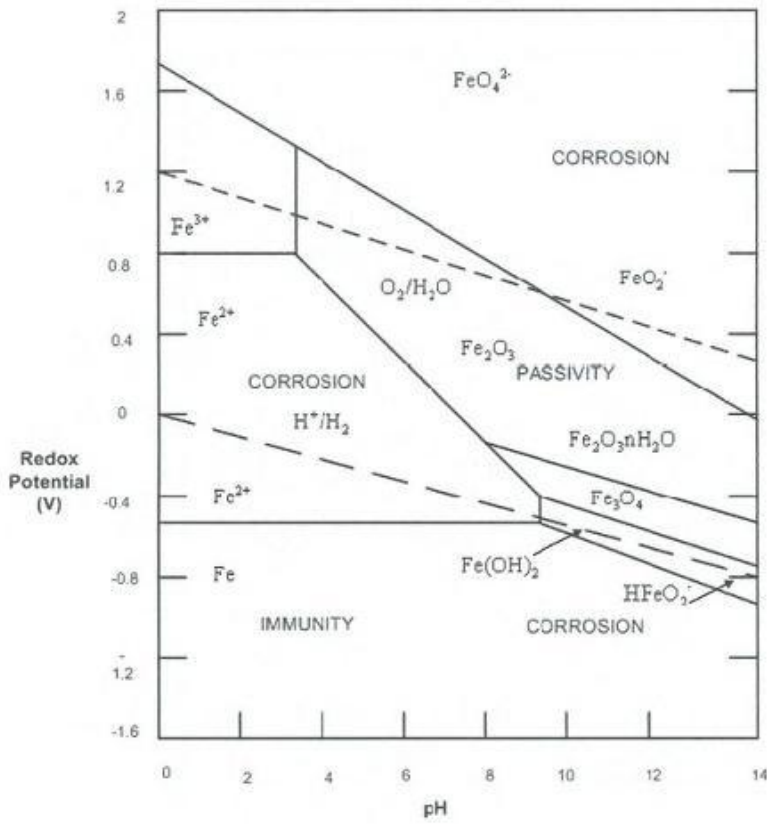


Figura 4. Diagrama potencial-pH del hierro en agua [30].

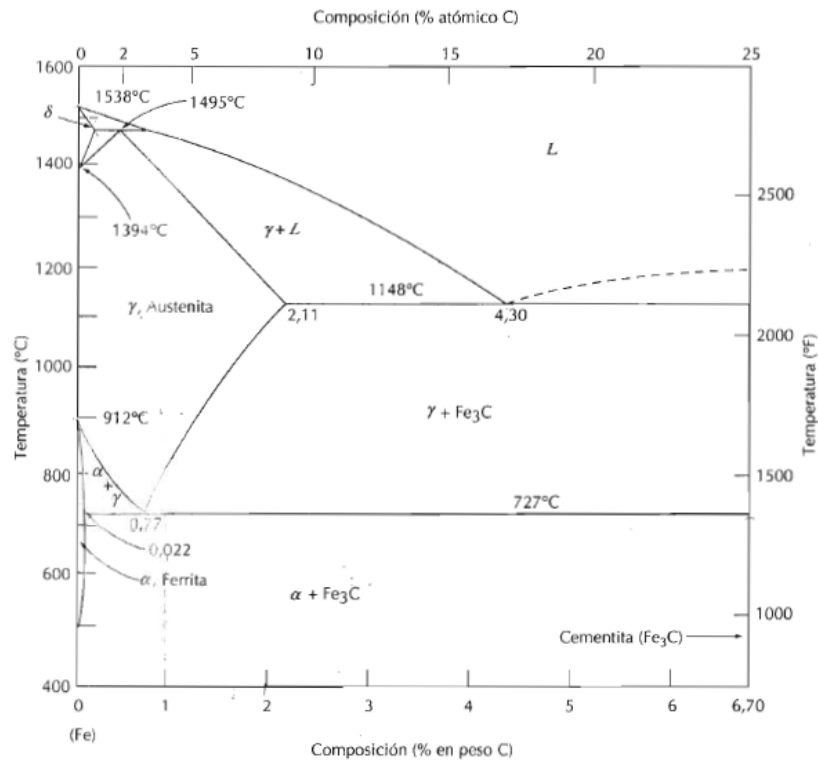


Figura 5. Diagrama hierro-carburo de hierro [32].

El acero posee inclusiones que corresponden a compuestos distintos al hierro y carbono formados durante la etapa de solidificación del metal. Estas provienen del mineral de hierro, de la contaminación con los materiales que están en contacto con el acero durante su producción, como por ejemplo el material refractario de los hornos o de elementos agregados al material para mejorar sus propiedades, como por ejemplo Al, Mn, Ca, etc para disminuir la concentración de O_2 y CO_2 . Las inclusiones juegan un rol importante en la microestructura y en las propiedades mecánicas y químicas del acero. Estas pueden estar formadas por óxidos (FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , $FeO \cdot Fe_2O_3$), sulfuros (FeS , MnS , Al_2S_3 , CaS , MgS), fosfatos (Fe_3P , Fe_2P) e incluso nitruros (ZrN , TiN , AlN). Las que se presentan en mayor concentración son los óxidos y sulfuros y las que poseen mayor importancia dentro del estudio de la corrosión de acero al carbono son las inclusiones de sulfuro de manganeso, MnS .

Según varias publicaciones [5], [6] las inclusiones de sulfuro de manganeso MnS , son lugares potenciales para la aparición y evolución de picados. En general, cualquier defecto en el acero puede ser propenso a iniciar corrosión, pero las inclusiones de MnS adsorben una mayor cantidad de iones cloro, según las experiencias presentadas en [5], las cuales utilizan el método SMRE (scanning micro-reference electrode). Sin embargo las inclusiones de MnS se encuentran en gran parte de los aceros al carbono, debido a que se adiciona Manganeso cuando la concentración de azufre es muy alta, ya que de lo contrario el azufre formaría FeS que se ubica en los bordes de grano y posee un punto de fusión más bajo que el del acero, por lo tanto durante el moldeo a alta temperatura del acero este se volvería quebradizo. El fenómeno mencionado se conoce como debilitamiento por azufre (en inglés: *sulfur embrittlement*). Actualmente, mejoras en el proceso de aleación han permitido fabricar aceros con menor contenido de azufre y por lo tanto menos inclusiones.

En la Figura 6 se puede observar que el MnS se disuelve a pH neutros y ácidos.

En la Figura 7 se puede apreciar el tamaño, distintos tipos y la densidad de las inclusiones de MnS en diferentes acero. Su tamaño varía entre 1 y 10 μm .

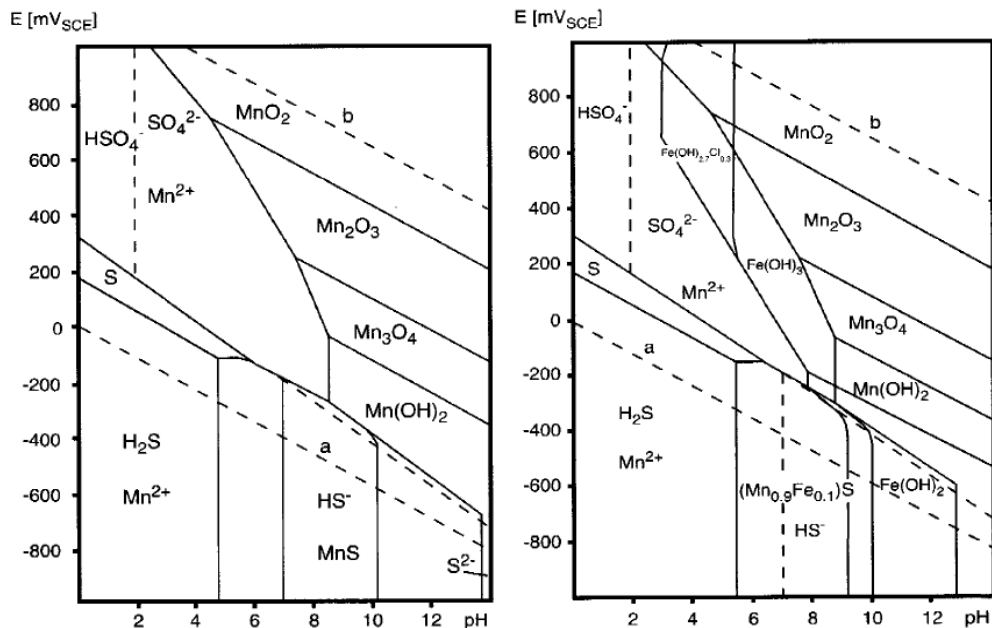


Figura 6. Diagramas de Pourbaix o Potencial-pH para los sistemas $MnS - H_2O - Cl^-$ (figura izquierda) y $(Fe_{0.1}Mn_{0.9})S$ (figura derecha) [11].

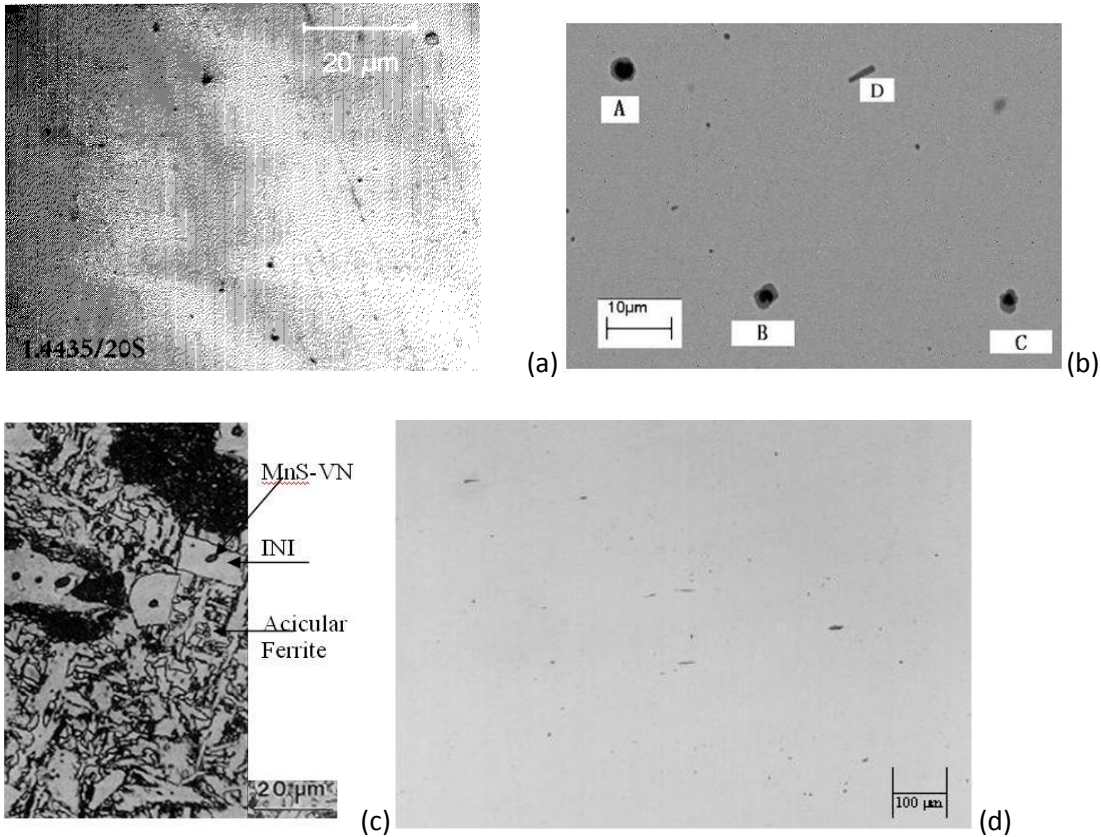
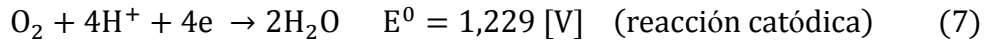
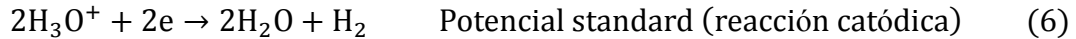
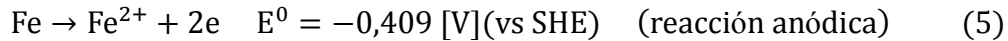


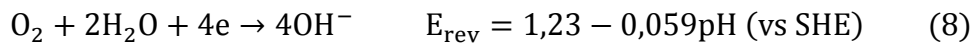
Figura 7. Inclusiones de MnS en acero. (a) acero inoxidable [11] (b) tipos de inclusiones: dúplex óxido-sulfuro(A, B y C) (d) inclusiones en acero con 0,012% en masa de S [21].

1.4 Corrosión por picado en acero al carbono

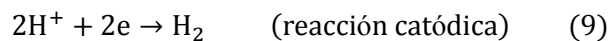
En particular, el mecanismo de las reacciones en la superficie del acero al carbono para pH ácidos y neutros en soluciones acuosas de NaCl son las siguientes (según Bockris).



Sin embargo la reacción catódica no se lleva a cabo en las grietas o en los picados de un tamaño determinado debido a que la transferencia de oxígeno es lenta y se dificulta más en el caso que el picado se cubra con una capa pasiva. Es decir esta reacción ocurre en la superficie del metal, separada de la reacción anódica y en un ambiente más alcalino que el del interior del picado (ver Figura 8).



Cuando la concentración de oxígeno es baja la evolución de hidrógeno toma importancia.



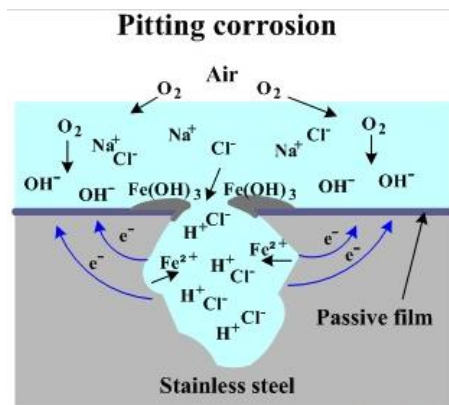


Figura 8. Dibujo que muestra las principales reacciones en la corrosión por picado [29].

Estudios electroquímicos han permitido descubrir y definir potenciales característicos. Los principales son los potenciales de corrosión, E_{corr} , de repasivación E_R y el de picado, E_p (ver Figura 9). E_{corr} corresponde al potencial de corrosión o potencial de equilibrio, luego al desplazar el potencial aplicado hacia la zona anódica, la corriente aumenta lentamente hasta alcanzar E_p , donde la corriente aumenta rápidamente, a potenciales mayores a E_p los picados alcanzan un crecimiento estable. Luego, al invertir el sentido del barrido de potencial, se alcanza un potencial E_R al cuál disminuye la densidad de corriente. Sin embargo la definición de E_p no es precisa, ya que el tipo de corrosión puede ser por picado, grietas o intergranular, incluso puede tratarse de disolución general transpasiva. Si la superficie posee grietas o cavidades se reemplaza el nombre por potencial de corrosión por grietas (en inglés “crevice potential”) E_{crev} .

A mayor diferencia entre los E_p , E_R y el E_{corr} el material es más resistente a la corrosión por picado. La diferencia entre E_p y E_{corr} se utiliza como un margen de seguridad.

$$|E_p - E_{\text{corr}}| > a \quad (10)$$

$$|E_R - E_{\text{corr}}| > b \quad (11)$$

E_p depende de muchos factores y su valor varía con la velocidad de barrido (el barrido se debe realizar a baja velocidad, aprox. 1mV, para permitir la formación de picados o si no E_p será mayor que el valor real), además de los parámetros experimentales (características de la superficie y aleación, composición solución, concentración de O_2 , temperatura, etc).

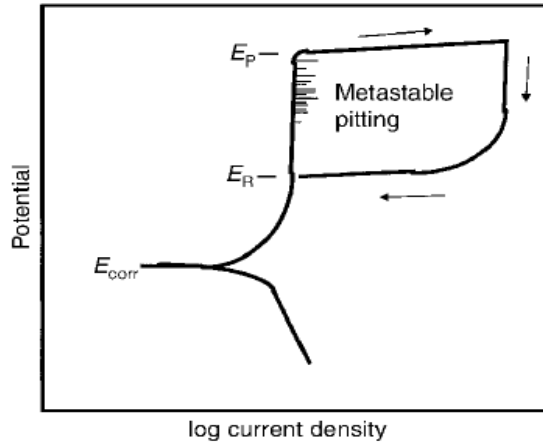


Figura 9. Curva logaritmo de la densidad de corriente v/s potencial obtenida de un barrido de potencial donde se aprecian los potenciales característicos [9].

Para potenciales menores a E_p se observan corrientes anódicas transientes, estas se deben a los picados metaestables que son picados que se inician y crecen durante un tiempo limitado antes de repasivarse. En la Figura 10 se observan picados meta-estables que miden menos de $10[\mu\text{m}]$.

La Figura 11 muestra el efecto de la concentración de NaCl en las curvas de polarización potenciodinámica o barrido de potencial. La Figura 11 muestra que E_p disminuye al aumentar la concentración de NaCl. La Figura 12 muestra E_p vs concentración NaCl donde se resume el comportamiento observado en la Figura 11. La Figura 13(a) muestra el perfil del rust de acero al carbono donde se observa claramente 2 capas bien definidas, una capa externa porosa y una capa interna más compacta. En la Figura 13(b) se presenta la composición elemental de la zona A ubicada en la Figura 13(a), en la que destaca la alta concentración de cloro.

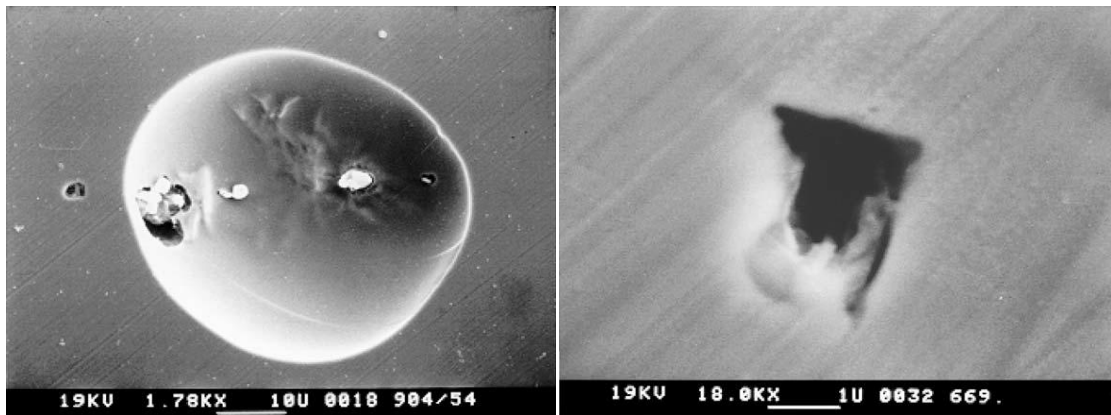


Figura 10. Picados metaestables en acero inoxidable [39].

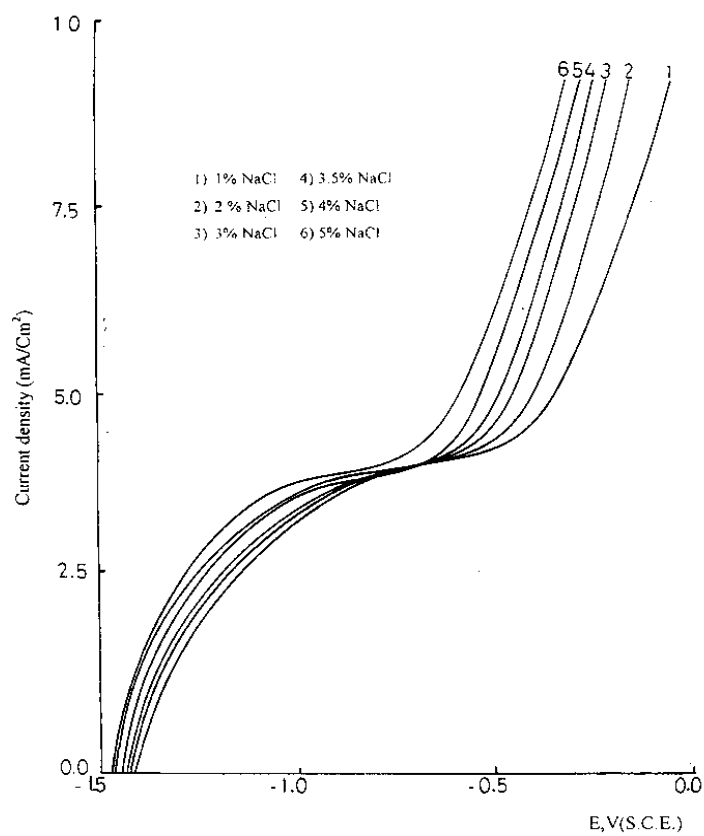


Figura 11. Curvas de polarización anódica potencio-dinámica para un electrodo de acero al carbón en distintas concentraciones de $NaCl$ [13] (Potencial medido con respecto al electrodo saturado de calomel, SCE)

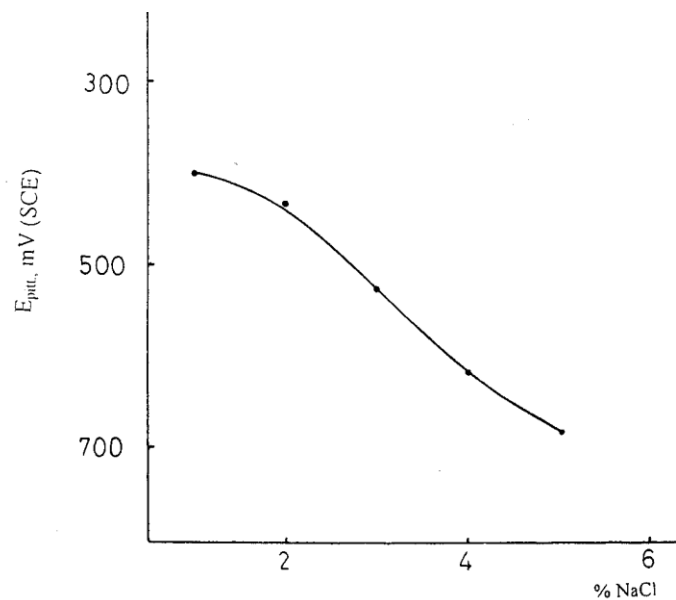


Figura 12. Potencial de picado vs concentración en % masa de $NaCl$ [13].

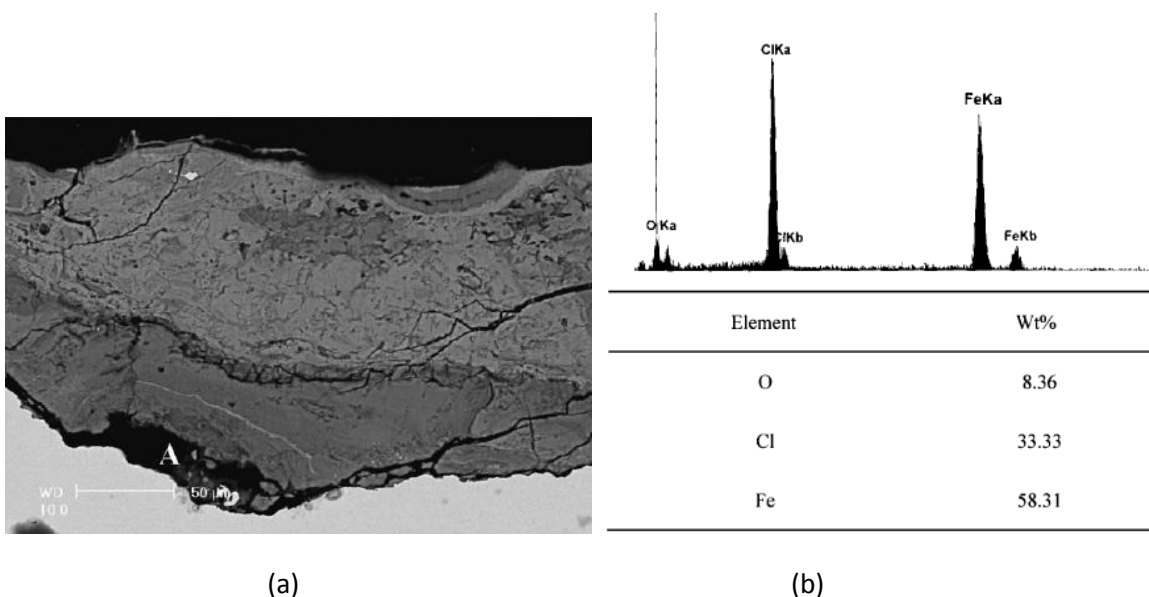


Figura 13. (a) corte transversal del rust de acero al carbono, se distinguen una capa externa más clara, en contacto con el medio ambiente y otra interna más oscura, sobre la matriz de acero, (b) composición de la zona A de la Figura 12(a) [30].

1.4.1 Inclusiones no metálicas: mecanismos de iniciación, propagación y reacciones de disolución de inclusiones

Las inclusiones de sulfuro de manganeso que se exponen en la superficie del acero no están cubiertas con un film pasivo, particularmente en solución ácida [11]. En el acero al carbono las inclusiones de MnS son más nobles que la matriz y por lo tanto actúan como cátodos locales. El cristal de MnS tiene vacantes metálicas que están formadas para compensar el cambio de valencia cuando Mn(II) es substituido por metales de valencia III, lo que transforma el sulfuro en semiconductores tipo p, es decir que están dopados con elementos que aumentan el número de huecos. Las inclusiones de MnS son electroconductores con una conductividad menor a la de la matriz metálica que la rodea. Los sulfuros son conductores electrónicos y pueden ser polarizados al potencial de una superficie pasiva de acero. A este potencial ellas no son termodinámicamente estables y tienden a disolverse. Cuando la conductividad electrónica de los sulfuros es menor que la de la matriz metálica, el proceso de disolución comienza preferencialmente en la interfase entre el sulfuro y la matriz, por esta razón una pequeña grieta o cavidad se desarrollará. Wranglen propuso el siguiente mecanismo de iniciación de picado en inclusiones de MnS en acero inoxidable: los iones Cl^- adsorben preferencialmente sobre la inclusión de MnS, esto puede explicarse por la relativamente alta conductividad electrónica de las inclusiones de sulfuro comparada al film pasivo de óxido que la rodea. Por esta razón fuerzas electrostáticas de imagen (“image forces”) más fuertes son desarrolladas en las inclusiones de sulfuro que en el film de óxido. Este mecanismo se presenta en la Figura 14.

Baker mostró que la corrosión por picado comienza en el borde de la inclusión y que una mancha de MnCl_2 se depositaba alrededor de los bordes del lugar de corrosión. La cavidad resultante era rica en MnCl_2 y la formación de un film salino de MnCl_2 fue propuesta para estabilizar la corrosión por picado.

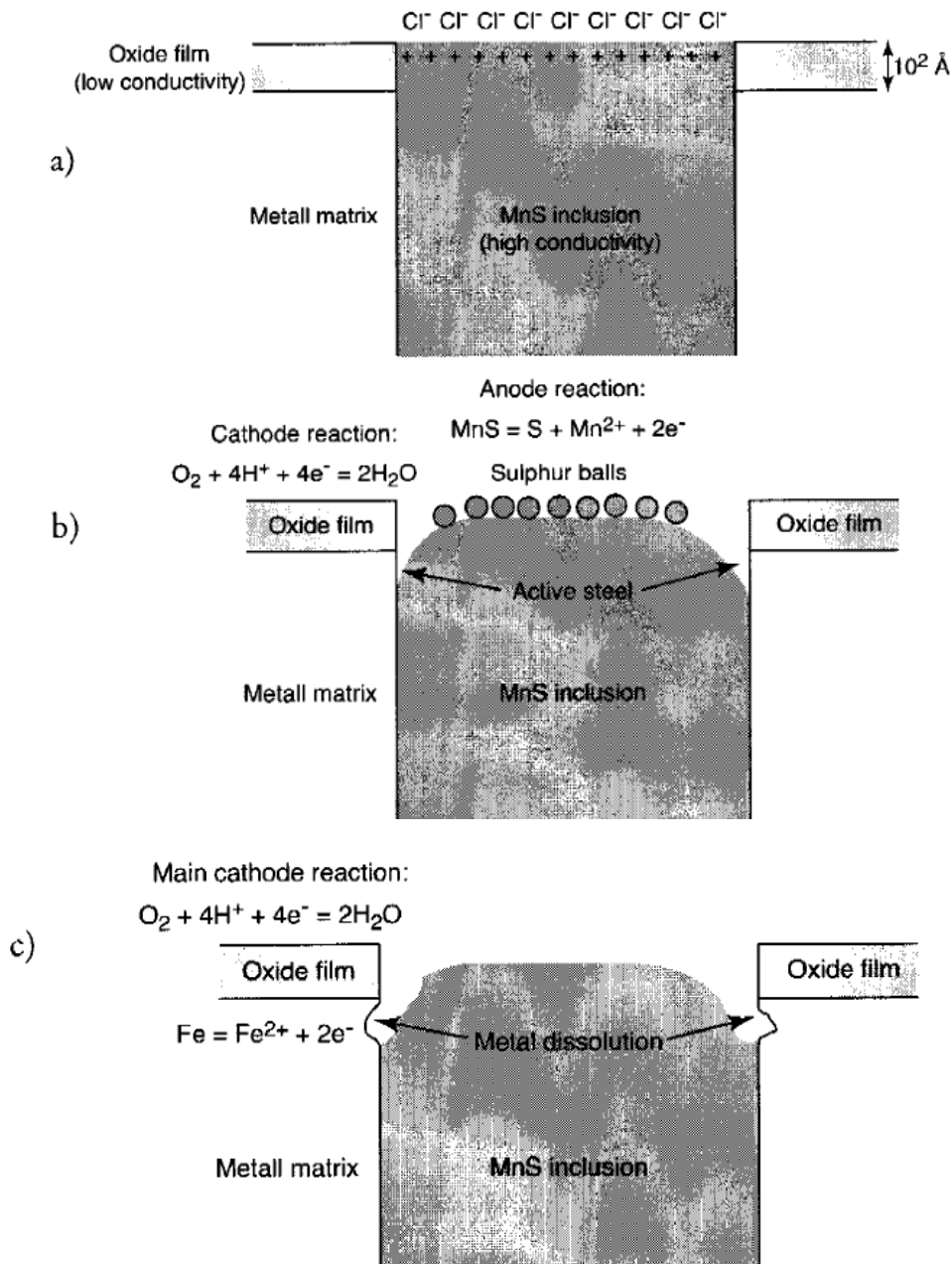
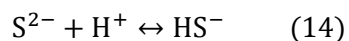
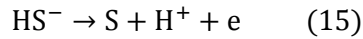


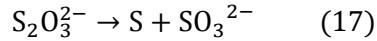
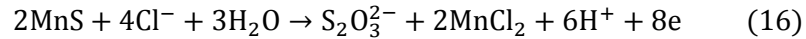
Figura 14. Dibujo esquemático del ataque de la corrosión a la interfase MnS inclusión/matriz metálica en acero inoxidable [11].

Williams postuló que las inclusiones tienen un rol diferente en gatillar el proceso de propagación de picado. Se ha observado la formación de depósitos sobre y alrededor de inclusiones ricas en azufre y más tarde dedujo que estos depósitos parecen ser un paso preliminar necesario para la iniciación del picado. Algunas inclusiones muestran una alta velocidad de disolución lo cual concentra iones Cl⁻ por electromigración, bajo una cubierta de azufre. La electrodisolución de estas inclusiones parece ser catalizada por iones Cl⁻, un efecto que podría causar una auto-aceleración (ecuaciones (13) a (17)).





O



Las inclusiones de MnS se clasifican en inactivas, cuando la inclusión es más noble, y activas, cuando la inclusión es menos noble que la matriz metálica. En el acero al carbono las inclusiones de MnS son frecuentemente más nobles que la matriz metálica que la rodea por lo tanto las inclusiones actúan como cátodos, luego el hierro que rodea la inclusión es atacado con preferencia. Suter demostró que sólo las inclusiones que contienen MnS con tamaños sobre 0,7 [µm] provocan la iniciación de picados los cuales crecen a un tamaño significativo. Stewart llegó a una conclusión similar, en que el contenido de azufre en el bulk de una aleación no controla la susceptibilidad al picado pero es el tamaño y la distribución de las inclusiones de sulfuro las que son importantes. Una inclusión que mide entre 0,008 – 0,5[µm³] es demasiado pequeña para nuclear un picado dañino.

Ives clasificó las inclusiones en 4 grupos.

- En procesos de tipo I, la inclusión es soluble en el ambiente agresivo mientras que la matriz es inmune (no reactiva) o protectora (pasivo). Estas inclusiones pueden ser consideradas anódicas. En aceros, sulfuros homogéneos entrarían en este grupo.
- El ataque a la inclusiones tipo II sucede en inclusiones multifásicas, en la cual una fase de la inclusión es atacada selectivamente. La matriz se comporta como en el tipo I. Inclusiones mixtas en acero con frecuencia se pueden ubicar dentro de esta categoría.
- Picados iniciados por un proceso de tipo III consideran que la inclusión es electroquímicamente catódica en las cercanías de la fase matriz. En consecuencia, el material es atacado localmente, nucleando una zona potencial de picado.
- En el tipo IV, la inclusión y la matriz son no reactivas en las condiciones ambientales nominales y la presencia de una cavidad entre los 2 componentes puede promover efectos de celdas ocluidas, llevando al crecimiento de un picado estable.

La Figura 15 muestra dibujos de los 4 tipos de inclusiones y su forma de disolverse.

La compleja química y electroquímica de las especies de azufre impide el uso de argumentos termodinámicos para predecir la naturaleza de las especies de azufre que resultan de la disolución de MnS en las condiciones de relevancia para la iniciación de corrosión localizada. Hasta las técnicas de la ciencia de superficies no han sido capaces de distinguir que especies de azufre quedan en el complejo superficial de la inclusión de MnS después del ataque.





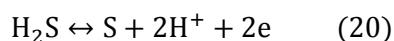
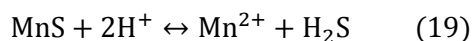
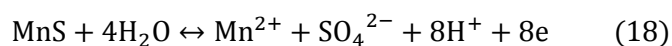
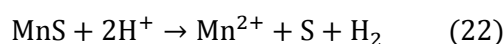
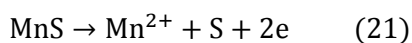
Phenomenon	Mechanism	
	Inclusion	Adjacent Matrix
I) Inclusion dissolves 	Unstable	Unreactive or protected
II) Inclusion dissolves selectively 	Component phases unstable	Unreactive or protected
III) Matrix (adjacent) dissolves 	Stable/inactive	Unstable (active)
IV) Disbanding at interface 	Unreactive in bulk solution but dissolves within the crevice	Passive except in aggressive crevice electrolyte

Figura 15. Clasificación de procesos de nucleación de picados [11].

No es necesaria la presencia de iones Cl^- para la disolución de inclusiones. Distintas reacciones de disolución han sido propuestas. Según la partícula de azufre observada, Eklund propuso los siguientes mecanismos de disolución de MnS cuando es polarizada en la dirección positiva en una solución sin buffer.

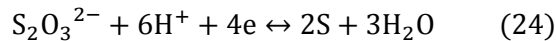
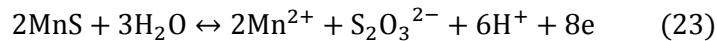


Reacciones de disolución de MnS a bajo pH.



Lott encontró tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ como un producto de la disolución de la inclusión y que esta especie es un potente promotor de la corrosión por picado a bajos potenciales en soluciones con Cl^- , en consecuencia supuso que su generación alrededor de una inclusión de sulfuro era un

elemento clave en la el proceso de iniciación de picado. Según sus observaciones sobre la iniciación de corrosión por grietas, la pasividad era pérdida cuando la razón cloro/tiosulfato en la grieta (o cavidad) excedía un valor crítico. Una baja concentración de por ejemplo 0,01 M de tiosulfato en NaCl es un ambiente muy severo para el picado mientras que altas concentraciones tienen un efecto inhibitorio. Este efecto inhibitorio se explica por la electromigración de iones $S_2O_3^{2-}$ dentro del núcleo de picado, impidiendo la acumulación de Cl^- y probablemente retardando la acidificación según la reacción (24). Sin embargo, el tiosulfato sólo, sin NaCl, no tiene un efecto agresivo notable en el film pasivo. También se piensa que la reducción de tiosulfato a azufre elemental (reacción (24)), el cual es adsorbido en el film pasivo, activa la disolución anódica y dificulta la pasivación. Marcus mostró claramente que el azufre adsorbido en la superficie de metal corroída acelera la disolución activa y envenena la pasivación. Los anillos de azufre observados alrededor de los picados coinciden con la reacción de reducción de tiosulfato propuesta en la reacción de potencial donde el picado ocurre. Baroux ha recientemente establecido que los sulfuros actúan como una fuente de especies azufradas cargadas negativamente, es decir HS^- y $S_2O_3^{2-}$ se redepositan en el film pasivo cercano a las inclusiones de sulfuro que se disuelven activamente, promoviendo el quiebre del film o evitando la repasivación. Mientras más alta la resistencia al picado más baja la solubilidad de los sulfuros.



1.4.2 Modelo de Galvele e $i \cdot x$ crítico

Estudios sobre los fenómenos de transporte dentro del picado han revelado que hay un valor $x \cdot i$ crítico, sobre el cual cambios importantes en la composición dentro del picado suceden, ver Figura 16 [4]. Para todos los metales estudiados, el valor crítico es del orden de $x \cdot i = 10^{-6} A/cm$, lo que implica que defectos de 10[nm] tendrían el largo suficiente para que se alcance el valor crítico (notar que el radio medio del átomo de hierro es de 0,14[nm]). Vetter y Strehblow detectaron densidades de corriente del orden de $1 - 9 \left[\frac{A}{cm^2} \right]$ en el hierro en picados en crecimiento, de un micrón de diámetro.

Galvele desarrollo un modelo matemático que predice la concentración de Me^{n+} , $Me(OH)^{n-1}$ y H^+ en función de $x \cdot i$. Este modelo toma en cuenta el transporte de iones por difusión y migración. Además, extendió su modelo a soluciones de NaCl, lo que le permitió obtener la siguiente relación entre E_p y $[Cl^-]$:

$$E_p = A - B \log([Cl^-]) \quad (25)$$

La variación del pH en función de la profundidad del picado está de acuerdo con las mediciones experimentales. Una de las conclusiones de las investigaciones de Galvele es que el potencial de picado puede ser explicado por los fenómenos de transporte. Otros procesos como adsorción competitiva, formación de sal, contaminación del film, etc serían despreciables.

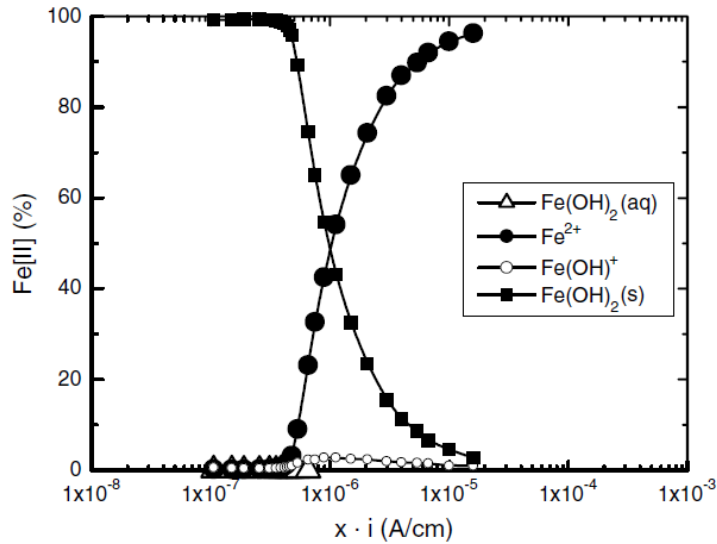


Figura 16. Distribución de los productos de la corrosión del hierro como función de $x \cdot i$ (profundidad del picado multiplicado por la densidad de corriente) [4].

1.4.3 Crecimiento del film pasivo

La cinética de formación del film pasivo ha sido estudiada por diferentes investigadores que han propuesto modelos que se aproximan a los resultados experimentales de velocidades de crecimiento del espesor del film. Empíricamente el crecimiento de un film pasivo puede seguir 2 leyes:

$$\text{Ley logarítmica: } L = A + B \cdot \ln(t) \quad (26)$$

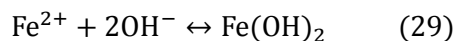
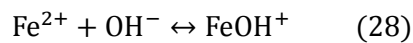
$$\text{Ley logarítmica inversa: } \frac{1}{L} = C - D \cdot \ln(t) \quad (27)$$

L: espesor del film; A, B, C, D: constantes

1.4.4 Estructura y formación del film pasivo [12]

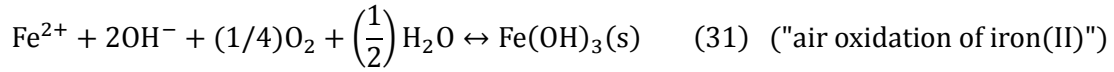
El film pasivo está formado de diferentes compuestos tales como: α -, β -, γ - FeOOH (oxi-hidroxidos de hierro: goetita, akaganeita y lepidocrocita resp.), γ - Fe₂O₃ (maghemita), Fe₃O₄ (magnetita) e oxi-hidróxidos amorfos.

Luego de la disolución del hierro, el ion ferroso reacciona con OH⁻ para formar diversos complejos y disminuir el pH localmente.





La alta solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Figura 17) y la presencia de oxígeno permiten la formación de hidróxidos de hierro (III) u óxido férrico según la siguiente reacción:



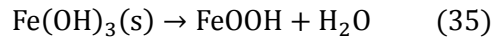
La velocidad de la reacción (31) depende del pH (ver Figura 18), pero no afecta el pH.

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_0[\text{Fe(II)}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad \text{solución neutra o alcalina} \quad (32)$$

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_1[\text{Fe(II)}][\text{O}_2][\text{OH}^-] \quad 2 < \text{pH} < 5 \quad (33)$$

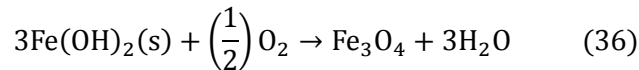
$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_1[\text{Fe(II)}][\text{O}_2] \quad \text{pH} < 2 \quad (34)$$

El tiempo lleva a que $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ se deshidrate incluso en presencia de agua y forme oxihidróxidos:



En ambientes neutros y alcalinos se ha demostrado que se forma $\alpha - \text{FeOOH}$ (goetita) de color amarillo o café y $\gamma - \text{FeOOH}$ (lepidocrocita) de color naranja, las que son incorporadas al rust.

La magnetita se forma a partir de la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. Si la corrosión es rápida y la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ es más rápida que su disolución, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ se oxidará directamente. Sin incluir compuestos intermedios como los "green rusts" la reacción total de formación de magnetita es:



La reacción (36) no modifica el pH de la solución.

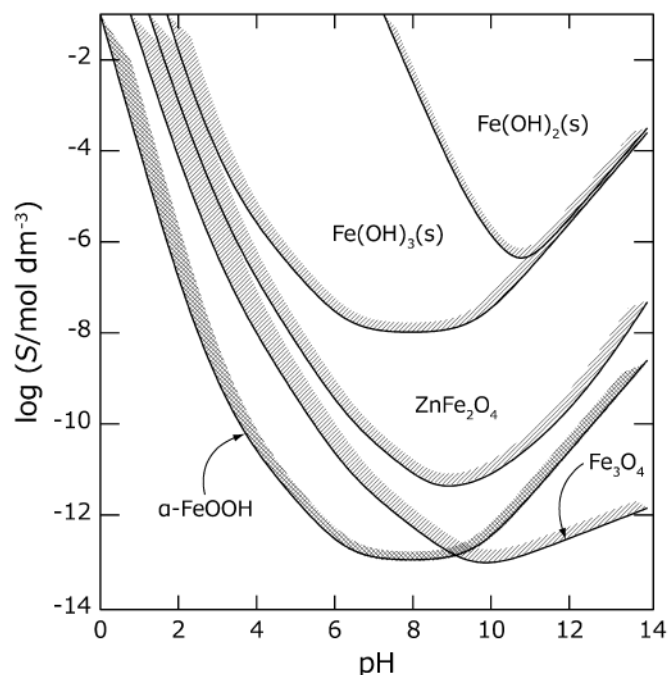


Figura 17. Solubilidades de productos de corrosión en función del pH [12].

El mecanismo inicial de la corrosión consiste en la rápida formación de un gel de $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ que es oxidado hasta magnetita. Luego, con la disminución de la velocidad de corrosión, se forma $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ según la reacción (31). El $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ es un gel y el oxígeno y el agua pueden penetrar y transferirse dentro de la fase gel. La capa de hidróxido continúa creciendo pero no es estable, ya que las partículas de hidróxido no están fuertemente agregadas. Con el tiempo, en la parte exterior del film, el $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ se transforma en $\alpha - \text{FeOOH}$, que es muy poco soluble, con lo que se forma una capa densa y adherente que sirve como barrera a la penetración y transferencia de agua y oxígeno. Esto hace que la formación de $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ en la capa interna disminuya. Eventualmente se producirá deshidratación y cristalización del film y algunos oxi-hidróxidos de hierro (III) se transformarán en óxidos no hidratados como hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

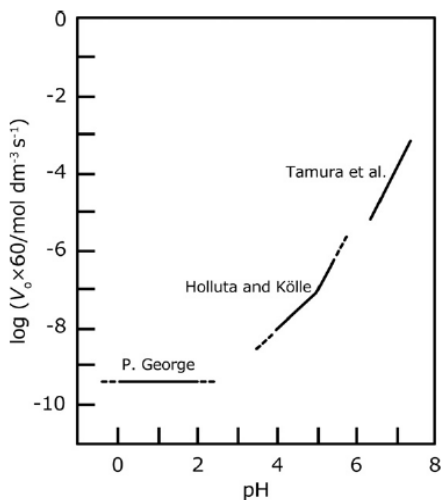
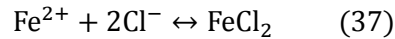


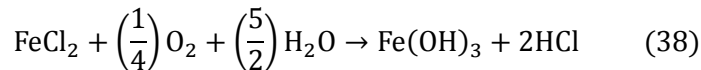
Figura 18. Velocidad inicial de oxidación con aire de Fe^{2+} como una función del pH $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. Aire saturado con $[\text{O}_2] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 20°C [12].

1.4.5 Efecto del NaCl en la corrosión por picado: mecanismo de reacción [12]

El NaCl se disocia totalmente en Na^+ y Cl^- en la solución y actúa como un catalizador que favorece la solubilización del Fe^{2+} . El ion Cl^- migra más rápido que OH^- al picado en la zona anódica para neutralizar la carga de los iones H^+ , aumentando la conductividad de la solución en el picado.



El FeCl_2 será oxidado por el aire transportado a la zona anódica de la siguiente forma:



Esta reacción provoca una reducción drástica del pH debido al ácido formado, y como consecuencia la disminución de la velocidad de oxidación con aire del Fe^{2+} (reacción (31) y Figura 18) y el incremento en la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dificultando su precipitación. Los iones de hierro disueltos se filtran fuera de la capa de “rust” (herrumbre, óxido), lo que deteriora las propiedades de auto-reparación del film.

Se ha descubierto que el producto de la reacción (31), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, posee un efecto catalítico y la velocidad de la reacción de oxidación por aire de Fe^{2+} (reacción (31)) se incrementa con el avance de la reacción, autocatalíticamente. Los oxi-hidroxidos de hierro(III), α -, β -, γ - FeOOH , también actúan como catalizadores y por lo tanto la reacción (31) “*air-oxidation reaction of iron(II)*” continúa por la catálisis de los compuestos del rust como una catálisis heterogénea a un pH fuertemente ácido.

El $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en los canales anódicos a pH muy ácido no coagula, las partículas se dispersan en el agua, ya que su pzc (“point of zero charge”) es 8,5 y por lo tanto las partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ tienen carga positiva. Luego, estas partículas tienen 2 posibilidades: escapar a la solución o quedarse en los canales anódicos para transformarse en β - FeOOH (Akaganéita), la que posee un color amarillo. Las manchas amarillas que se observan ocasionalmente en la superficie del rust aparece como si proviniera de partes más profundas del rust serían de β - FeOOH .

1.5 Teorías sobre la ruptura del film pasivo (passivity breakdown) [12]

Mecanismo de penetración: según este mecanismo, los iones Cl^- son incorporados en el cristal del óxido. Debido a la gran fuerza del campo eléctrico de aprox. $10^6 - 10^7$ [V/cm] los iones Cl^- migran a través del film pasivo a la interfase metal/film.

Mecanismo de adsorción: este mecanismo se basa en que iones como S^{2-} y HS^- son activadores, es decir aceleran la corrosión localizada de la misma manera que los iones Cl^- debido a su alta polarización eléctrica (carácter dipolar) y en consecuencia poseen una fuerte adsorción en las superficies metálicas. Los efectos de una fuerte o débil adsorción de aniones puede resumirse en la siguiente serie de aniones, conocida en química de coloides como las series liotrópicas de Hofmeister. La adsorción de aniones de cloro agresivos aumenta la transferencia de cationes metálicos desde el film de óxido al electrolito, lo que resulta en un adelgazamiento del film pasivo. Se ha visto que la cantidad de agua reduce cuando iones Cl^- se adsorben e ingresan al film. Jovancicevic y Bockris distinguen entre adsorción y absorción de iones Cl^- como 2 procesos con constantes de tiempo distintas: para la adsorción ~ 1 [min] y para la absorción ~ 1 [h]. Ellos propusieron una transferencia de carga parcial entre los iones Cl^- adsorbidos y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la capa pasiva. Se encontró además que la absorción de iones Cl^- se incrementa linealmente con el potencial y el proceso es controlado por la difusión de iones Cl^- por el film. La adsorción está restringida a zonas energéticamente favorables como las inclusiones, dislocaciones y otros defectos.

Mecanismo de quiebre del film: se debe a tensiones internas en el film pasivo, tal como la diferencia en el volumen específico del óxido y el metal, las que pueden ser causadas por hidratación o deshidratación del óxido, contaminación del film de óxido, tensión superficial y presión dentro del film causada por la electrostricción (cambio de forma y volumen de un dieléctrico debido al campo eléctrico aplicado). Todos estos factores pueden llevar a una ruptura del film pasivo mientras tanto el electrolito agresivo tiene acceso directo a la superficie del metal desprotegida.

1.6 Efecto de la temperatura

A mayor temperatura de la solución, la velocidad de corrosión aumenta y sobre una cierta temperatura, llamada temperatura crítica de picado (CPT: critical pitting temperature), los picados se vuelven estables y en una curva de barrido de potencial se observa que el potencial de picado desciende gradualmente muy por debajo del potencial de transpasivación. En particular, para el acero inoxidable 2205 dúplex stainless steel en NaCl, la CPT es aprox. 45°C [10]. Por lo tanto la temperatura es una variable a controlar durante los experimentos y se debe mantener constante o dentro de un pequeño rango. En la Figura 19 se observa el comportamiento mencionado anteriormente.

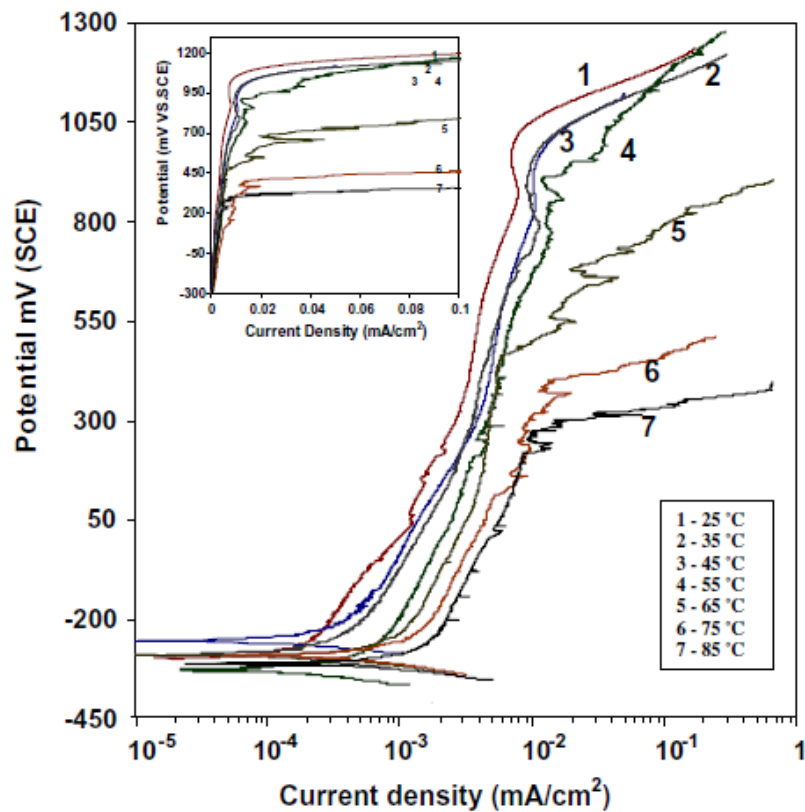


Figura 19. Curvas de polarización potenco-dinámica de dúplex stainless steel 2205 (DSS 2205) en 0,1 M NaCl a diferentes temperaturas. Velocidad de barrido 1 [mV/s] [10].

1.7 Efecto de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión.

La velocidad del fluido influye en la corrosión de los metales que poseen comportamiento activo y pasivo, como se observa en la Figura 20 donde la curva de polarización del metal muestra una zona de potencial donde la corrosión aumenta (zona activa) hasta un máximo al aumentar el potencial, pasando por los puntos A, B, C, que corresponden a velocidades crecientes del fluido y luego disminuye, pasando la zona pasiva. El comportamiento de la curva catódica se debe al aumento de la transferencia de masa del oxidante al aumentar la velocidad del fluido entre el bulk y la superficie del metal. Incrementando aún más la velocidad del fluido, las curvas anódica y catódica se intersectan en el punto D, que se encuentra en la zona pasiva y la corriente de corrosión es muy baja. Este comportamiento se visualiza claramente en la Figura 21, donde se observa la velocidad crítica del fluido sobre la cual la velocidad de corrosión disminuye de manera brusca.

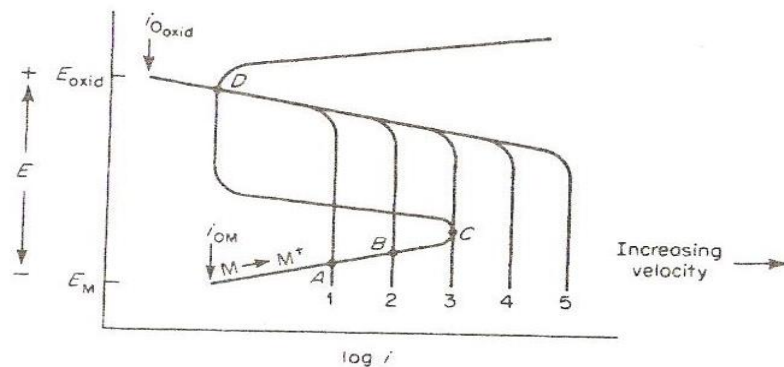


Figura 20. Diagrama de Evans de un barrido de potencial de un metal con comportamiento activo-pasivo. Se observa la curva de reacción catódica a diferentes velocidades del fluido y los puntos de intersección con la curva de reacción anódica [16].

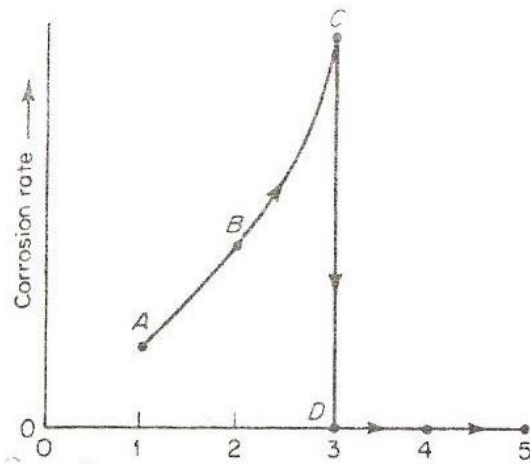


Figura 21. Velocidad de corrosión vs velocidad del fluido [16].

Una primera aproximación a modelar el efecto de la velocidad del fluido sobre la corrosión consiste en resolver las ecuaciones de la capa límite con las reacciones anódicas y catódicas en la superficie para una superficie plana. Esto permitirá determinar aprox. el tamaño de las capas límite de difusión. Se debe tomar en cuenta que el fluido es laminar en la zona a baja velocidad, pero a altas velocidades se puede tornar turbulento, por lo que se debe utilizar un

modelo pertinente a este caso. Dentro de la literatura se menciona el “*mixing length model*” para los problemas de capa límite turbulenta.

Sharland [8] desarrolló un modelo matemático que consiste en una cavidad rectangular donde se resuelven las ecuaciones de conservación de masa de cada especie (Cl^- , FeOH^+ , Fe^{2+} , Na^+ , H^+ , OH^-) y se obtienen sus concentraciones en función de la profundidad del picado. Este modelo considera el transporte por difusión, electromigración, pero no la convección y el equilibrio de ciertas reacciones anódicas y catódicas. Debido a la complejidad de las ecuaciones, ya que es un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales, se tomaron en cuenta varias hipótesis y simplificaciones tales como: (i) composición constante en la boca de la cavidad e igual a la del bulk de la solución; (ii) estado estacionario; (iii) electroneutralidad de la solución debido a que la constante dieléctrica del agua es grande; (iv) coeficientes de actividad iguales a 1. (v) reducción del problema de 2D a 1D. La Figura 22 se observa las concentraciones de los iones dentro del picado calculadas por el modelo de Sharland.

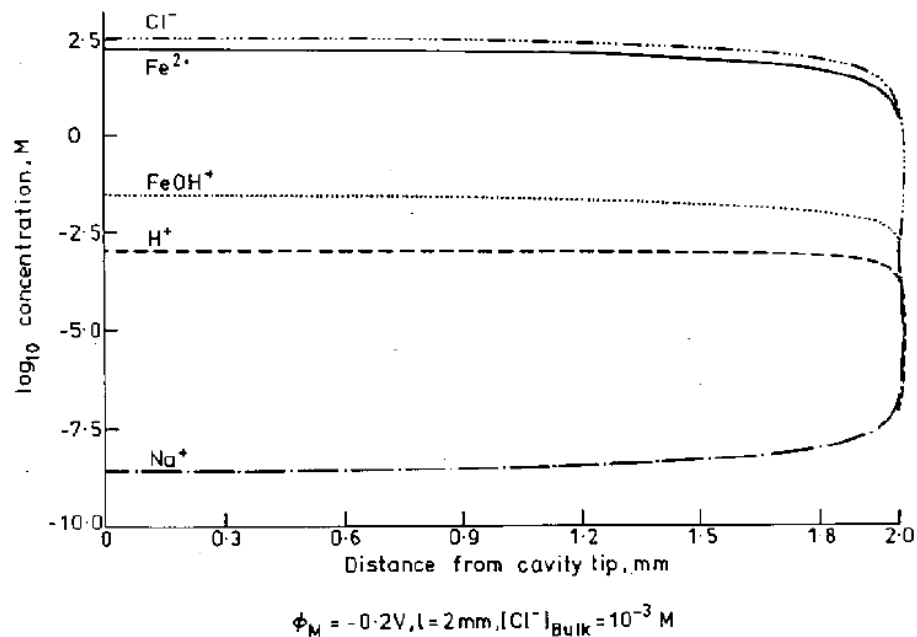


Figura 22. Perfil de concentración según el largo de una cavidad con paredes corroídas. La distancia corresponde a la distancia desde el fondo de la cavidad [8].

Silverman [23] adimensionó las ecuaciones de conservación de la masa y momentum para el problema de la corrosión en una cavidad rectangular y definió números adimensionales y relaciones entre estos números para estudiar la corrosión sin necesidad de recurrir a la solución exacta y a cálculos numéricos. Además considera la existencia de una capa límite turbulenta fuera de la cavidad. Su aplicación práctica es la comparación entre los diferentes fenómenos de transporte de especies para una cierta geometría y condiciones de operación, lo que permite deducir por ejemplo si la electromigración es despreciable frente a la difusión o viceversa utilizando criterios simples de calcular.

Según [23] la mayoría de los modelos matemáticos desarrollados hasta ese año se separan en 2 grupos: primero los que estudian la corrosión generalizada en presencia de flujo y segundo los que estudian la corrosión generalizada en ausencia de flujo como es el caso de los modelos de Sharland y Galvele. La Figura 23 muestra la geometría del modelo tratado en [23].

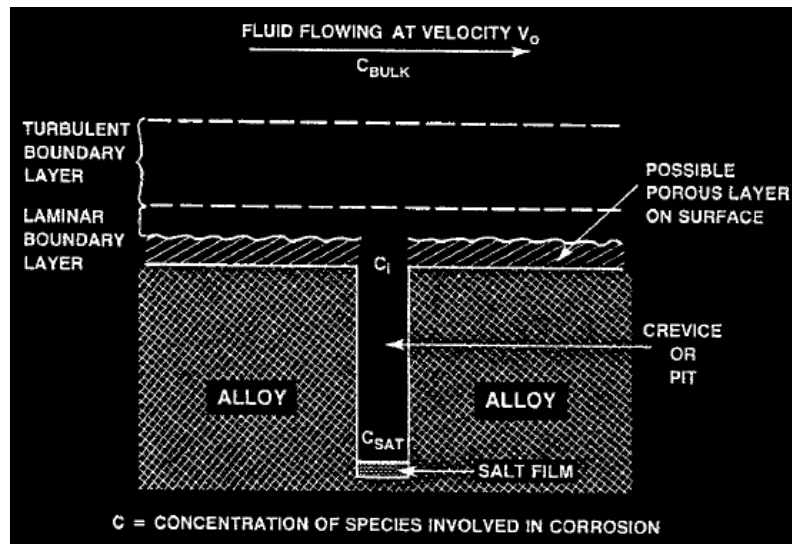


Figura 23. Modelo conceptual del proceso que ocurre durante la corrosión localizada en presencia de un flujo externo [23].

La ecuación de conservación de la masa, considerando transporte por difusión, por migración, por convección y reacción química para cada compuesto en una geometría 2D es la siguiente:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + n_i F \frac{\partial}{\partial z} \left(u_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - v \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{x+y}{xy} R_i \quad (39)$$

$$R_i = k \cdot f(c) \cdot \exp \left(\frac{\alpha F \phi}{RT} \right) \quad (40)$$

Condiciones de borde:

$$-D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = h(c_B - c_S) \quad \text{en la boca de la cavidad (41)}$$

$$D_i \frac{dc_i}{dz} + n_i F \left(u_i F \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - v c_i + R_i = \frac{dC_{SURF}}{dt} \quad \text{en la base de la cavidad (42)}$$

Si un film salino no precipita se tiene $\frac{dC_{SURF}}{dt} \neq 0$.

La ecuación adimensionada es:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_i' \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{n_i F u_i^0 \phi^0}{D_i^0} \right) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(u_i' c_i \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) - \frac{v^* L}{D_i^0} \left(v' \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \xi} \right) + k \left(\frac{x+y}{xy} \right) \frac{L^2 f(c)}{D_i^0 c_i^0} \exp \left(\frac{\alpha F \phi}{RT} \right) \quad (43)$$

Diferenciales de concentración y migración son del mismo orden según investigaciones que se mencionan en [23].

Condición de borde adimensionada en la base de la cavidad:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \xi} + \left(\frac{n_i F u_i^0 \phi^0}{D_i^0} \right) \left(u_i' \Gamma_i \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) - \left(\frac{v^* L}{D_i^0} v' \Gamma_i \right) + \frac{k f(c) L}{D_i^0 C_i^0} = 0 \quad (44)$$

La migración puede ser despreciada frente a la difusión si:

$$\frac{n_i F \phi^0 u_i^0}{D_i^0} \ll 1 \quad (45)$$

Asumiendo que la derivada de la concentración adimensional no es más de 2 órdenes de magnitud mayor que la segunda derivada, es decir:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \xi} \cong 10^2 \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial \xi^2} \quad (46)$$

Se tiene que la convección es despreciable si:

$$\frac{v^* L}{D_i^0} \ll 10^{-2} \quad (47)$$

Se desprecia la reacción química si:

$$k \left(\frac{x+y}{xy} \right) \left(\frac{L^2}{D_i^0} \right) \left(\frac{f(C)}{C_i^0} \right) \exp \left(\frac{\alpha F \Phi}{RT} \right) \ll \text{constante} \quad (48)$$

$\Gamma_i = \frac{c_i}{c_i^0}$: Concentración adimensional

$D_i' = \frac{D_i}{D_i^0}$: difusividad adimensional

$\xi = \frac{z}{L}$: dimensión adimensional

$v' = \frac{v}{v_0}$ o $v' = \frac{v}{v^*}$: velocidad adimensional

$u_i' = \frac{u_i}{u_i^0}$: movilidad adimensional

$\Phi = \frac{\phi}{\phi_0}$: diferencia de potencial adimensional

$t' = \frac{D_i^0 t}{L^2}$: tiempo adimensional

$f(C)$: función que representa la dependencia de la vel. de reacción con la concentración.

c_i^0 : concentración de saturación u otra adecuada.

L : profundidad de la cavidad

v_0 : velocidad del flujo externo o libre.

$$v^* = \sqrt{\tau/\rho} : \text{velocidad friccional o cercana a la pared.} \quad (49)$$

D_i^0 : difusividad de la sustancia en estado puro o standard.

u_i^0 : movilidad de la sustancia pura.

ϕ_0 : máxima diferencia de potencial entre la superficie externa y la base de la cavidad.

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \text{ para soluciones diluidas; } \tau = \frac{1}{2} f \rho u_e^2 \quad (50)$$

f: factor de fricción adimensional.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{f}} &= 4 \log(\text{Re}\sqrt{f}) - 1,6; \text{ Para tubos lisos y } 5000 < \text{Re} < 100000 \quad f \\ &= 0,079\text{Re}^{-0,25} \quad (51) \end{aligned}$$

Un picado o grieta puede ser modelado como una cavidad. Un film salino puede aparecer si la velocidad de corrosión es mayor que la velocidad de transferencia de masa y los productos de corrosión alcanzan o exceden la saturación. Bajo estas condiciones la velocidad de propagación llegaría a ser limitada por la velocidad de transferencia de masa desde un film salino saturado dentro de la cavidad al bulk del fluido fuera de la cavidad.

Según Copson, Beck y Chan a velocidades de agua de mar mayores que 1,22 a 1,52 [m/s] sobre acero AISI 316SS parece no provocar picado. A bajas velocidades los picados son observados. Beck y Chan establecieron que esta velocidad crítica es la velocidad a la cual el film salino comienza a ser removido más rápido de lo que es formado.

Sobre la velocidad crítica, la transferencia de masa de O_2 , sería más rápida que la velocidad de crecimiento del picado y la repasivación podría ocurrir. Es decir a altas velocidades del fluido la corrosión es controlada por la reacción química.

En la bibliografía se menciona un modelo desarrollado por Schuck y Swedlow [18] en el cual se resolvieron las ecuaciones de transporte de iones dentro de un crack donde consideró la convección y difusión. Se concluyó que el efecto de la velocidad fue reducir la magnitud del gradiente de concentración en todos los puntos dentro del crack. La influencia en el gradiente fue más grande en la boca de la cavidad.

El número de Schmidt es el cociente entre la difusividad viscosa o difusión de la cantidad de movimiento y la velocidad de difusión molecular. También se puede interpretar como un cociente entre el espesor de las capas límite de cantidad de movimiento y de masa.

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (52)$$

El número de Sherwood es el cociente entre la transferencia de masa total y la transferencia de masa por difusión.

$$Sh = \frac{Kd}{D} \quad (53)$$

Sh se puede estimar a partir de Re y Sc a partir de correlaciones como la correlación de Chilton-Colburn para flujos turbulentos dentro de cilindros:

$$Sh = 0,0096 Re^{0,913} Sc^{0,346} \quad (54)$$

O también a partir de las siguientes correlaciones para flujos turbulentos:

$$Re < 5000; \quad Sh_T = 0,276 Re^{0,583} Sc^{0,33} \left(\frac{d}{L}\right)^{0,33} \quad (55)$$

$$Re > 5000 \quad Sh_T = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad (56)$$

Para flujos turbulentos la teoría de la capa límite laminar no es aplicable, ya que las ecuaciones de conservación de la masa y momentum se modifican y además se definen nuevos parámetros como la viscosidad aparente y las variables (velocidades y presión) se reemplazan según la descomposición de Reynolds en una variable promedio más una variable fluctuante. El “mixing length model” es bastante simple y se acomoda a varios fenómenos. Existe un desarrollo matemático riguroso para este modelo pero no se tratará, ya que para este estudio sólo basta con los resultados de la teoría.

El “mixing length model” permite dividir el flujo cerca de la pared en varias secciones que poseen diferentes campos de velocidades dados por funciones que depende de la distancia a la pared, la velocidad del fluido en el bulk y las propiedades del fluido. Según Von Karman la distribución de velocidades se divide en 3 capas. El obtuvo estos resultados a partir de la correlación de perfiles de velocidad en tubos con los parámetros $y^+ = \frac{y \cdot v^*}{\nu}$; $u^+ = \frac{u}{v^*}$:

Capa sublaminaar o subcapa viscosa:

$$0 \leq y^+ < 5; \quad u^+ = y^+ \quad (57)$$

Capa difusa o buffer:

$$5 \leq y^+ < 30; \quad u^+ = -3,05 + 5 \ln(y^+) \quad (58)$$

Capa externa (turbulent core):

$$y^+ \geq 30 \quad u^+ = 5,5 + 2,5 \ln(y^+) \quad (59)$$

La Figura 24 muestra las mediciones obtenidas por varios investigadores, las correlaciones o perfiles aproximados por ecuaciones y las distintas capas. Otros autores definen 4 capas y distribuciones de velocidad ligeramente diferentes a las expresadas por las ecuaciones (57), (58), (59).

El espesor de la subcapa viscosa puede ser expresado como:

$$\delta_1 = \left(\frac{\nu}{v^*}\right) \quad (60)$$

v^* se puede obtener de la ecuación (49) o de la siguiente ecuación válida para flujos turbulentos en tuberías.

$$v^* = 0,019887\text{Re}^{-1/8}v \quad (61)$$

Se ha visualizado que en la capa sublaminar se producen oscilaciones que se pueden desplazar hacia la capa difusa, amplificarse y en algunos casos escapar hacia el bulk del fluido. Estas oscilaciones son llamadas “near wall streaks” y se ha desarrollado una teoría matemática para explicar su aparición, frecuencia, estabilidad y otros elementos relacionados. Luego de que un volumen de fluido a sido eyectado desde la capa difuso al bulk, un flujo de fluido se mueve desde el bulk a las capas difusa y sublaminar. Este fenómeno se relaciona con la alta transferencia de masa en el caso turbulento ya que se ha visto que al incrementar Re aumenta el número y la intensidad de los “near wall streaks”. Una de las ecuaciones que permite representar este fenómeno es la ecuación de Orr-Sommerfeld.

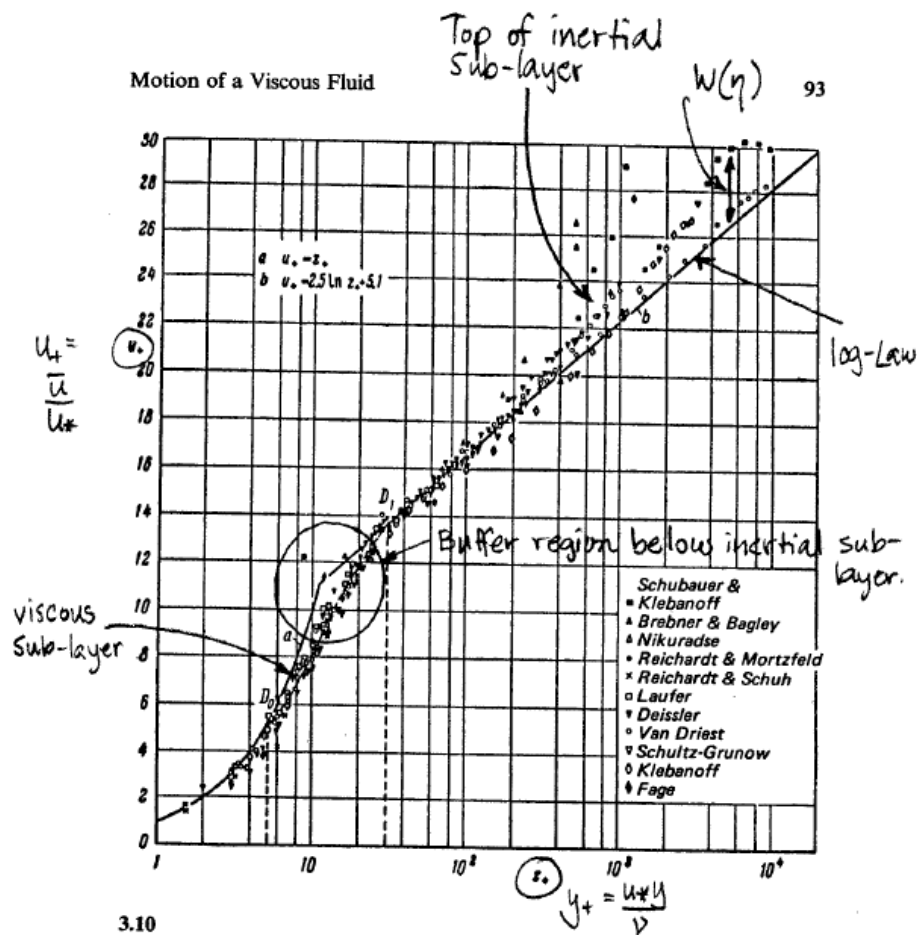


Figura 24. Perfil de velocidad promedio adimensional de flujo turbulento cercano a una pared lisa [31].

La ecuación de Orr-Sommerfeld [36] proviene de las ecuaciones de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad (se utilizará esta ecuación en 2D).

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (62)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (63)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (64)$$

Adoptando la descomposición de Reynolds que afirma que las variables se pueden representar como la suma de una variable promedio más una variable fluctuante o aleatoria:

$$p = \bar{p} + p'; u = \bar{u} + u'; v = \bar{v} + v'$$

Además se asumen las siguientes hipótesis para la presión (gradiente de presión nulo) y velocidades promedio:

$$\bar{p} = cte; \bar{u} = U(y); \bar{v} = 0$$

A partir de la ecuación de continuidad para las velocidades fluctuantes se demuestra que las velocidades fluctuantes provienen de un potencial. Finalmente se supone que el potencial de las velocidades fluctuantes es una función periódica, por lo tanto se puede descomponer en una serie de Fourier de la forma (tomando sólo un término en cuenta):

$$\psi(x, y, t) = \phi(y)e^{i(\alpha x - \beta t)} \quad (65)$$

Y las velocidades fluctuantes se obtienen de las fórmulas:

$$u' = \frac{\partial \psi}{\partial y}; v' = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (66)$$

A partir de los supuestos mencionados se obtiene la ecuación de Orr-Sommerfeld, la que tiene la siguiente forma para el caso general:

$$(U - c)(\phi'' - \alpha^2 \phi) + U'' \phi = \frac{i}{\alpha \cdot Re} (\phi'''' - 2\alpha^2 \phi'' + \alpha^4 \phi) \quad (67)$$

$$Re = \frac{U_m \delta}{\nu} \quad (68)$$

α : número de onda ($\alpha \in \mathbb{R}$); $\lambda = 2\pi/\alpha$: longitud de onda de la perturbación

$\beta = \beta_r + i\beta_i$: β_r : frecuencia circular de la oscilación parcial; β_i : factor de amplificación

$c = \frac{\beta}{\alpha} = c_r + ic_i$: c_r : velocidad de fase o velocidad de propagación de la onda en la dirección x

U_m : velocidad promedio del flujo fuera de la capa límite

La ecuación de Orr-Sommerfeld permite determinar si el fluido es estable o inestable según si el parámetro $c_i < 0$ o $c_i > 0$, es decir, la amplitud de la onda se atenúa o crece respectivamente.. La región donde $c_i < 0$ se llama inestable y la región donde $c_i > 0$ se llama estable, estas regiones se separan por una curva que satisface $c_i = 0$. Este fenómeno se puede mostrar en un gráfico de abscisa $\alpha \cdot \delta$ y ordenada Re , como se muestra en las Figura 25 y Figura

26. Cuando el fluido se encuentra en la región inestable significa que al menos una de las ondas del fluido aumenta su amplitud, lo que provoca la aparición de un “vórtice” o “remolino”, este fenómeno es el comienzo de la transición desde el régimen laminar al régimen turbulento. En la región inestable de la Figura 25 se muestra el efecto del factor de amplificación. La región inestable engloba a los regimenes turbulento y de transición, además de una sección del régimen laminar, ya que el valor del número de Re mínimo es aproximadamente 520 para un flujo sobre una placa plana. Es importante remarcar que la región inestable no implica que el flujo se encuentre en régimen turbulento, sólo significa que algunas oscilaciones del fluido (al menos una en el $Re_{mín}$) se han amplificado. Luego, para que el flujo alcance un régimen turbulento una gran proporción de ondas se debe amplificar.

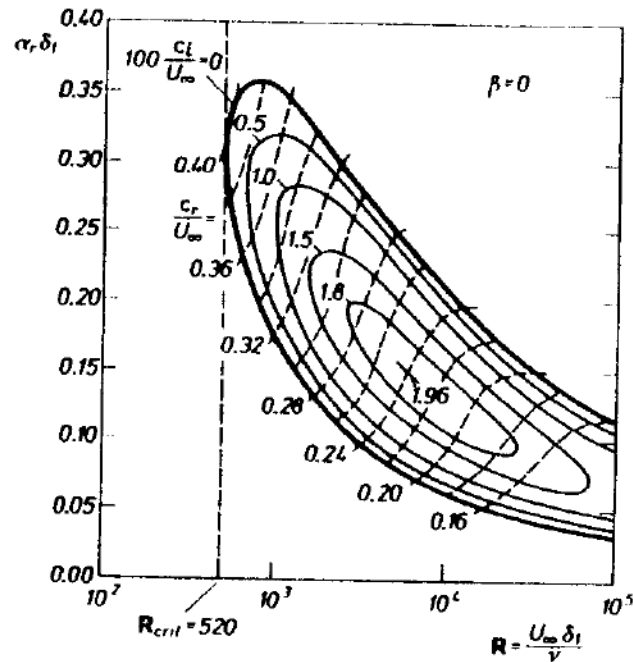


Figura 25. Diagrama de estabilidad con curvas de amplificación para un flujo sobre una placa plana [36].

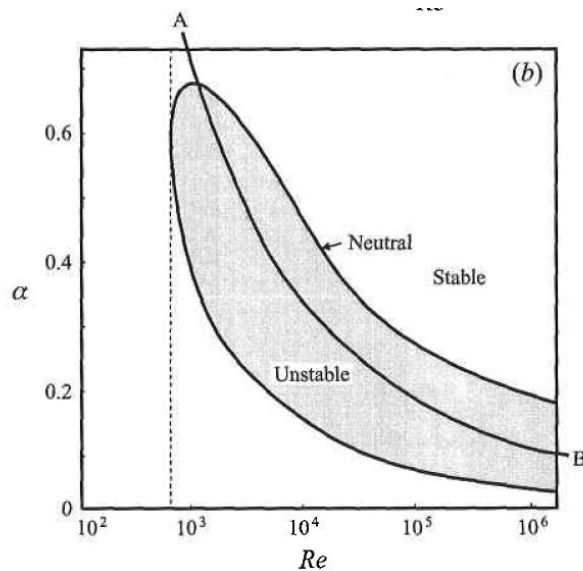


Figura 26. Regiones de inestabilidad de una capa límite de Blasius (flujo sobre placa plana) en plano (Re, α) [37].

En resumen no se ha encontrado suficientes estudios en la literatura, relacionados con el efecto de la velocidad del fluido sobre la corrosión del acero SAE 1010 por lo tanto este estudio amplía el conocimiento en ésta área. La idea es unir la hidrodinámica, en particular el estudio de las capas límite laminar y turbulenta con la corrosión, ya que es en la capa límite y en la superficie del metal donde suceden los fenómenos de mayor importancia.

1.8 Procesos estocásticos y dinámica de la corrosión por picado

A diferencia de los modelos anteriores, los modelos estocásticos se concentran en la dinámica de la corrosión, es decir el avance de la corrosión en el tiempo. Según [21] la corrosión por picado puede ser modelada como la combinación de 2 procesos estocásticos: la iniciación del picado y el crecimiento del picado. La variable de la iniciación del picado son los tiempos de incubación o iniciación, es decir, el tiempo entre el inicio del ensayo y la aparición de un picado estable. Esta etapa se ha modelado como un proceso de Poisson no homogéneo, debido a que la aparición de picados no es uniforme en el tiempo y se concentra principalmente en los primeros momentos, para luego descender y estabilizarse en algunos casos. La variable del crecimiento del picado puede ser la profundidad de un picado y es simulado como un proceso de Markov no homogéneo.

Un proceso de Poisson homogéneo se define como una sucesión de eventos aleatorios $(E_i)_{i \in [1,n]}$ que verifica las siguientes 3 condiciones:

- Los tiempos de espera entre 2 eventos consecutivos son variables independientes.
- La ley del número de eventos que llegan en el intervalo $[t, t+T]$ depende sólo de T.
- 2 eventos no pueden suceder simultáneamente.

Los procesos de Poisson se pueden describir por la siguiente ley de probabilidad:

$$P(N(t) = n) = \frac{e^{-\lambda t} (\lambda t)^n}{n!} : \text{Probabilidad que en el tiempo } t \text{ hayan } n \text{ picados} \quad (69)$$

En el caso de un proceso de Poisson no homogéneo, no se satisface la segunda condición y por lo tanto $\lambda = \lambda(t)$ depende del tiempo.

Los procesos estocásticos y sus distribuciones de probabilidad se utilizan en la industria para determinar por ejemplo la vida media de un equipo o material.

La dinámica de la corrosión no se aborda en el presente estudio de manera exhaustiva, ya que no es el tema central, pero debe mencionarse ya que la corrosión es un fenómeno dinámico debido a que las variables varían con el tiempo, como es la composición de los óxidos en la superficie, el número de picados y su profundidad.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Estudiar el efecto de la hidrodinámica, en particular la velocidad del fluido sobre la corrosión de acero al carbono a distintas concentraciones de $NaCl$ en sus distintas etapas.

2.2 Objetivos específicos

- Medir la velocidad de corrosión en función de la velocidad y la concentración.
- Determinar la velocidad crítica del fluido que inhibe o disminuye notoriamente la velocidad de corrosión de acero.
- Estudiar la superficie del acero después de la corrosión por medio de microscopía óptica, SEM y EDS.
- Determinar la velocidad crítica de inhibición de manera analítica.
- Postular hipótesis sobre la disminución de la velocidad de corrosión a altas velocidades del flujo e intentar demostrarlas.

3. Metodología experimental

3.1 Materiales

A continuación se enumeran los materiales utilizados durante el proyecto. En primer lugar se menciona la celda de corrosión de acrílico y se detallan sus características (diseño, dimensiones, etc) para luego nombrar el resto de los materiales. En la Figura 27 se muestra un plano simplificado del sistema.

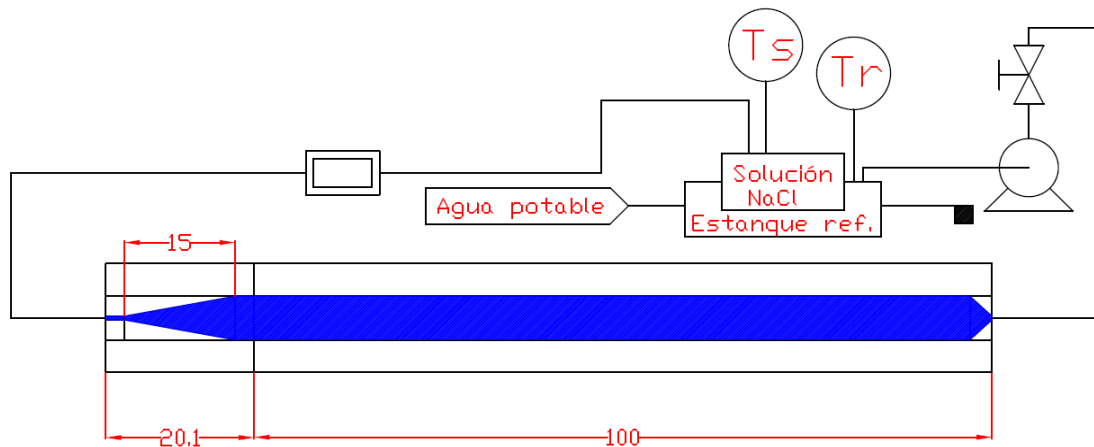


Figura 27. Plano simplificado del equipo de corrosión. Elementos: celda de acrílico, bomba, válvula, estanque solución NaCl, estanque agua de enfriamiento, rotámetro y mangueras. Las longitudes se expresan en [cm].

- **Equipo de corrosión o celda de corrosión de acrílico.**

Características: fabricado y montado en el laboratorio de bio-hidrometalurgia de la FCFM. Los planos con las dimensiones detalladas de la celda de corrosión se encuentran en anexos. Este equipo se fabricó en acrílico en los talleres de los departamentos de Ingeniería Civil y Física de la Facultad. Las diferentes partes del equipo se unieron con cloroformo. Para evitar las filtraciones de agua entre la tapa de acrílico donde se fijan las placas de acero y el resto de la estructura se colocó un o'ring rodeando la tapa, además de o'rings en los tornillos. Además se adhirió con PermaPoxxy las zonas donde las filtraciones eran apreciables. Esto disminuyó las fugas a menos de 100 ml en una hora y media para el flujo de 10 [l/min], lo que es aprox. entre un 1-2% del volumen total en circulación.

La celda de acrílico posee un canal de sección rectangular que se divide en 2 partes, un canal de sección rectangular de 6[cm] x 0,5[cm] y otra parte de sección variable donde se ubica la placa de acero. El largo del canal es de 1 [m]. La zona de sección rectangular constante permite que el flujo sea desarrollado, es decir, que las capas límite formadas en contacto con cada pared engrosen hasta unirse en cierto punto antes de alcanzar la sección rectangular variable.

El largo de esta sección (o *entrance length*, ver Figura 28) se puede determinar con las siguientes ecuaciones dependiendo del tipo de flujo:

$$L_e = 0,06 Re_d \quad (70)$$

$$\frac{L_e}{d} = 4,4 Re_d^{1/6} \quad (71)$$

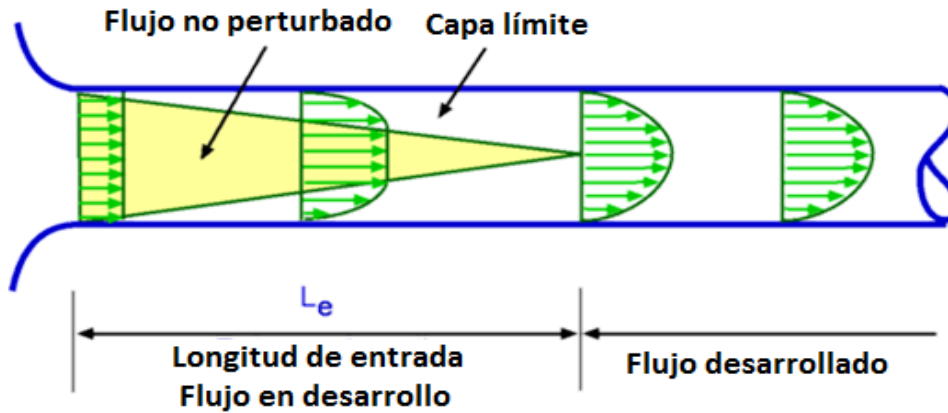


Figura 28. Dibujo de un canal donde se aprecian las capas límite, el largo de entrada (“entrance length”) y las secciones de flujo en desarrollo y desarrollado.

En el caso extremo, es decir donde L_e se hace máximo, $Re_d = 2300$, el que se encuentra en el límite de flujo laminar y transición, luego:

$$d = \frac{4 \cdot A}{P_m} = \frac{4 \cdot 0.5[\text{cm}] \cdot 6[\text{cm}]}{13[\text{cm}]} = \frac{12}{13}[\text{cm}]$$

$$= 0,06 \cdot \left(\frac{12}{13}\right) [\text{cm}] \cdot 2300 = 1,27 [\text{m}]$$

Para el sector del canal y $Q = 5[\text{l/min}]$ se tiene una velocidad promedio (suponiendo flujo plano):

$$v = \frac{Q}{A_{\text{máx}}} = \frac{5[\text{l/min}]}{3[\text{cm}^2]} \approx 0,28[\text{m/s}]$$

$$Re_d(\text{canal}, Q = 5[\text{l/min}]) = \frac{v \cdot d}{\nu(30^\circ\text{C})} \sim \frac{0,28[\text{m/s}] \cdot \left(\frac{12}{13}\right) 10^{-2}[\text{m}]}{8 \cdot 10^{-7}} = 3231$$

Pero para $Re_d = 2300$, se debe tener $v = 0.25[\text{m/s}]$ y luego $Q = 4,5 \text{ l/min}$ (a 20°C). Por lo tanto a este caudal crítico el largo de entrada debe ser $1,27 [\text{m}]$. Sin embargo, $v = 0.25[\text{m/s}]$ es la velocidad del flujo para un flujo plano, por lo tanto corresponde a una velocidad promedio, ya que en un flujo laminar la sección es parabólica, lo que implica velocidades mayores y menores a $0.25[\text{m/s}]$, como las que se obtienen en la simulación con COMSOL. El perfil de velocidades de una sección de la canal se encuentra en el rango $0 - 1,1[\text{m/s}]$. En resumen, los experimentos se deben realizar a caudales mayor o iguales a 5 l/min , lo que implique que $Re_{\text{mín}} = 3230$.

En la sección triangular, donde se ubica la placa de acero, Re se incrementa hasta valores máximos de aprox. 40000 , por lo tanto en la placa el flujo es turbulento, mientras que en el canal el régimen es más bien de transición.

Materiales anexos a la celda de corrosión de acrílico y utilizados durante la etapa experimental:

- Plancha de acero SAE 1010 laminada en frío de $1[\text{m}] \cdot 2[\text{m}] \cdot 1[\text{mm}]$.
- Bomba marca Humboldt modelo TPm60.
Altura máxima: $31 [\text{m}]$; Caudal máximo: $31 [\text{l/min}]$.

- Cloruro de sodio Merck. Pureza: $\geq 99,5\%$ en masa. Compuestos menores: Bromo, calcio, magnesio son $<0,01\%$ en masa cada uno.
- Lijas de distintos tamaños de grano: 180, 240, 400, 600, 1200.
- Alúmina en polvo diámetros 0,1 $[\mu\text{m}]$ y 0,05 $[\mu\text{m}]$.
- Reactivos metalografías: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl), piro sulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), copper ammonium chloride ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$).
- Cronómetro.
- Cámaras digitales: Nikon CoolPix L4 (4 megapíxeles); Kodak (12 megapíxeles).
- Microscopio Nikon Labophot y cámara digital para toma de microfotografías.
- Software COMSOL Multiphysics 3.5, Módulo de Ingeniería química (Chemical engineering module).
- Agua destilada y desmineralizada.
- Adhesivo epoxy PermaPoxy, marca Permatex. Formado por un agente endurecedor y un agente soldador.
- Termómetro.
- Trípode para cámara digital.
- Lupa.
- Lijadora eléctrica Black and Decker del tipo orbital rectangular.
- Mangueras, abrazaderas.
- Cinta adhesiva doble faz.
- Elementos de seguridad: guantes de latex, mascarillas.

En la Figura 29 se muestra la celda de corrosión y algunos instrumentos y materiales anexos. En la Figura 30 se muestra un detalle de la celda de corrosión donde se puede observar la ubicación de la placa de acero en la sección triangular.



Figura 29. Foto del equipo de corrosión instalado.



Figura 30. Detalle de la placa de acero ubicada en la zona triangular de la celda de corrosión

3.2 Experimentos y análisis

3.2.1 Descripción de los experimentos

Las experiencias consistieron en corroer una placa de acero rectangular ($15[cm] \cdot 6[cm] \cdot 1[mm]$) en una celda de acrílico triangular durante un tiempo y a un caudal determinado. La temperatura de la solución se mantuvo en el rango $30-35^{\circ}C$.

Las placas se numeraron correlativamente, a excepción de la 1020 que corresponde al acero SAE 1020, distinto al resto de las placas que corresponden a SAE 1010. Según los resultados de las primeras 5 experiencias se decidió sobre las condiciones de operación, el pulido y la limpieza de las placas en los siguientes experimentos. Las principales decisiones fueron el flujo de $5 [l/min]$ y la duración de los ensayos de una hora y media.

La Tabla 1 clasifica las placas por flujo y concentración de NaCl. Para mayores detalles sobre los experimentos revisar resumen experimentos en anexos, ya que en él se encuentran los flujos, temperaturas y duración exactas de cada experimento.

Flujos	Concentración NaCl					
	0.01 M	0.03 M	0.05 M	0.08 M	0.1 M	0.5
4-5 [l/min]	11,16	13	5,6,1020	14	8,17	
10 [l/min]	1,2		3,4			7

Tabla 1. Clasificación y numeración de los experimentos realizados correctamente a distintas concentraciones y caudales.

Las placas de acero se pulieron sucesivamente con lijas: 180, 240, 400, 600, 1200. La lija 1200 posee diámetro de granos de aprox. $15,3 [\mu m]$, por lo tanto las rayas deberían tener una profundidad menor a ese valor. En la Figura 31 se muestra una placa pulida y ubicada en la tapa de acrílico de la celda de corrosión antes del proceso de corrosión.



Figura 31. Placa de acero pulida y colocada en la tapa de acrílico.

Los primeros ensayos se realizaron a caudales de 10 [l/min], pero debido a que la corrosión era lenta, se formaban pocos núcleos de corrosión y los ensayos duraban 4 horas, se disminuyó el caudal a 5 [l/min], lo que produjo una aceleración de la corrosión, obteniéndose resultados aceptables en 90 minutos.

Para medir el caudal se calibró un rotámetro y además se midió el caudal manualmente con una probeta y un cronómetro. Se fotografió las placas 14, 16 y 17 cada 4 minutos durante el experimento para medir la evolución del número de núcleos de corrosión y sus estelas de óxido.

Debido al arrastre de herrumbre y al depósito de ésta en la superficie de las mangueras y la celda de acrílico, además de un pequeño volumen de solución no eliminada luego de cada ensayo, se efectuaron lavados del equipo con agua destilada después de 3 o 4 ensayos. El lavado consistía en hacer circular agua destilada, por el circuito cerrado del fluido y luego eliminar esta agua con herrumbre.

Luego de cada ensayo, las placas se lavaron con agua destilada, se secaron y algunas se fotografiaron con el microscopio en los puntos de coordenadas (1,3), (3,3), (6,3), (9,3), (12,3) y (14,3) (para ubicar las coordenadas ver Figura 32). Luego se lavaron con etanol, para extraer los óxidos e hidróxidos de la superficie y poder así observar los picados. Debido a que en algunas zonas el óxido se encontraba más adherido a la superficie se pulió durante un corto lapso de tiempo con alúmina, luego se las lavó con agua destilada y etanol y luego se las secó, para finalmente tomar microfotografías en los puntos de coordenadas (1,3), (3,3), (6,3), (9,3), (12,3) y (14,3) a 40x y 100x.

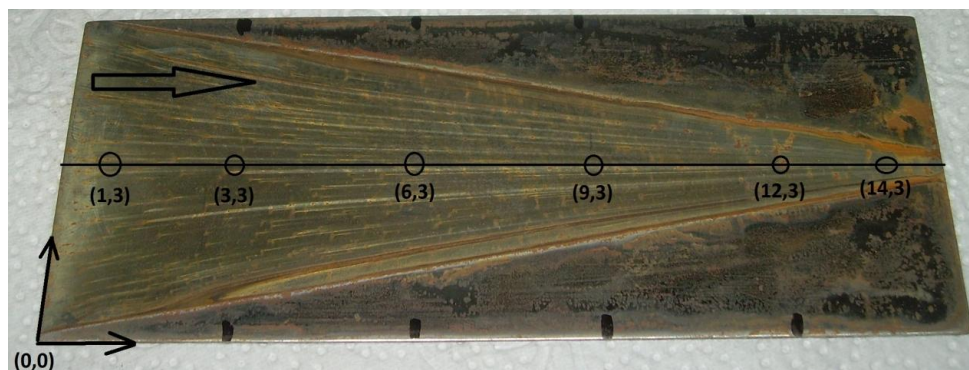


Figura 32. Placa de acero corroída con la ubicación de las coordenadas donde se tomaron las microfotografías. La flecha indica la dirección del flujo.

A las placas 13, 14, 16 y 17 se le contaron los núcleos de corrosión, que corresponden a “puntos naranjos” de óxido observables a simple vista, dividiendo la placa en 5 secciones de 3[cm] x 6[cm] (ver Figura 33) para luego graficar la densidad de núcleos de corrosión en función de la posición.



Figura 33. Placa de acero corroída con las 5 secciones numeradas y demarcadas.

A las placas 16 y 17 se les contaron los picados visibles en las microfotografías a 40x. Para obtener una muestra estadística aceptable se contaron los picados de 6 microfotografías por cada sección, excepto para sección 1, donde sólo se sacaron 4 microfotografías. El área de las fotografías y el porcentaje con respecto al área total para cada sección se muestra en la Tabla 2. Se utilizó el programa de tratamiento de imágenes ImageJ para el conteo de picados.

N° sección	Área[cm^2]	Área fotografiada[cm^2]	%(Área fotografiada/Área sección)
1	2,85	0,289	10,1%
2	5,55	0,434	7,82%
3	8,25	0,434	5,26%
4	10,95	0,434	3,96%
5	11,79	0,434	3,68%

Tabla 2. Área de cada sección de la placa expuesta al flujo de solución de NaCl, área fotografiada y porcentaje del área fotografiada con respecto al área total de cada sección.

Para tener una referencia con el medio ambiente, las concentraciones de NaCl en el agua dulce y salada se encuentran en los rangos:

$$[\text{NaCl}(\text{agua dulce})] < 0,008 \text{ M}$$

$$0,103 \text{ M} < [\text{NaCl}(\text{agua salada})] < 0,685 \text{ M}$$

3.2.2 SEM-EDAX

Se efectuaron fotografías y análisis químico con un microscopio electrónico de barrido SEM LEO 1420VP (ver Figura 34). EDAX o EDS (detector de energía dispersiva) se encuentra acoplado al mismo equipo y permite obtener la composición superficial del material gracias a un haz de rayos X que es absorbido por los electrones, pasando a niveles de mayor energía y dejando huecos, para que luego otros electrones los ocupen descendiendo de niveles de energía mayor y

emitiendo radiación, la que es detectada por un sensor. Esta información entrega un espectro que es particular para cada átomo y se muestra en gráficos de intensidad vs energía. Se extrajeron discos de 1,4[cm] de diámetro de distintas placas: no corroídas, corroídas con óxido y corroídas sin óxido. A cada una de las placas (5, 8, 15, 10, 12) se le extrajeron 2 discos, uno de la zona a alta velocidad y otro a baja velocidad. La segunda sesión de SEM-EDS se centró en el análisis de las inclusiones, composición y densidad en los discos sin corroer, uno atacado con nital y otro sin atacar y pulido con alúmina, y en 2 discos corroídos, uno con óxido y otro sin óxido.



Figura 34. Equipo de SEM-EDS (izquierda). Detalle de 4 discos ubicados en la cámara de vacío para analizar con SEM-EDS (derecha).

3.2.3 Metalografías

Se realizaron metalografías con distintos reactivos para estudiar la composición y microestructura del acero. La composición de los reactivos de cada ensayo de metalografía se muestra en la Tabla 3.

Nombre común	Composición del reactivo	Duración ataque	Resultados esperados
Nital	2% HNO_3 en etanol	5-10 segundos	Distingue los bordes de grano de la ferrita y se observa la perlita
Beraha's reagent 1	0,5-1[ml] HCl; 100[ml] agua; 1[g] piro sulfito de potasio($K_2S_2O_5$)		Colorea ferrita, martensita, perlita vainita. Revela bordes de grano.
Baumann or sulfur print	5[ml] H_2SO_4	3 minutos	Zonas ricas en S se vuelven café
Beraha's reagent 2	10[g] tiosulfato de sodio($Na_2S_2O_3$); 3[g] piro sulfito de potasio en 100[ml] de agua	6 minutos	Los sulfuros se vuelven brillantes
Heyn's reagent	10% copper ammonium chloride($Cu(NH_3)4Cl$) en agua	2 minutos	Se aplica antes de Baumann print para aumentar el contraste.

Tabla 3. Reactivos de las metalografías, composición y principales características.

Las metalografías se realizaron sobre discos de acero de 1,4[cm] de diámetro. Los discos se pulieron con lijas 1200, 1500, 2500 y alúmina de 0,1 [μm] y 0,05 [μm], para que la superficie

quede libre de rayas al microscopio. Al disco atacado con nital se le realizó un SEM-EDS ya que se visualizan fácilmente las inclusiones. En la Figura 35 se muestra la metalografía de un acero donde se observan los granos de ferrito en color oscuro y los granos de perlita en un tono blanco, aunque estos últimos son bandas de cementita y ferrita, por lo tanto bandas oscuras y blancas alternadas.

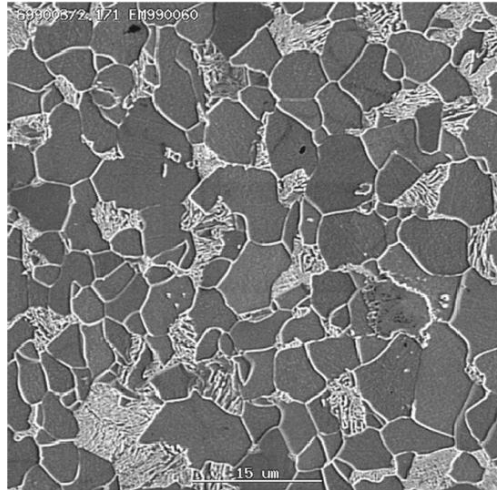


Figura 35. Metalografía de acero ferrítico-perlítico [38].

4. Resultados y discusiones

4.1 Microestructura y composición del acero.

4.1.1 Análisis metalográfico y SEM-EDS de la superficie de acero.

La composición química en porcentaje masa se menciona en la Tabla 4.

C	Mn	P	S
0,08-0,13	0,3-0,6	<0,04	<0,05

Tabla 4. Composición química del acero SAE 1010 en porcentaje másico.

La microestructura de este acero está compuesta principalmente de ferrita (estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, compuesta de átomos de hierro) como se observa en la Figura 36, que muestra las principales metalografías de las placas de acero originales. Los granos de ferrita se separan por bordes de grano de color negro que se observan claramente en las Figura 36(b) y Figura 36(c), esto se debe a que cada grano posee su propia dirección, es decir son cristales independientes.

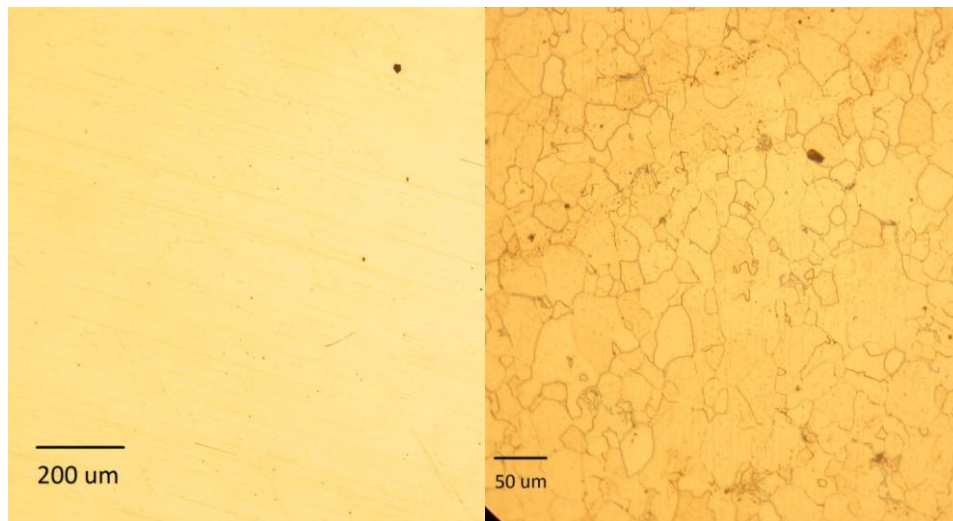
De las microfotografías (Figura 36 (b), (c) y (d)) se observa que el acero está compuesto principalmente por ferrita y en menor medida por granos de perlita pequeños y aislados, que además poseen una forma irregular y sin direcciones preferenciales. Los puntos negros dentro de los granos de ferrita podrían ser pequeños picados, inclusiones de MnS o impurezas de la solución de nital o agua destilada.

A partir de las distintas metalografías se determinó el tamaño promedio de los granos trazando líneas rectas de longitud conocida y contando el número de granos que se atraviesan.

$$\text{Densidad lineal} = \frac{30 \text{ granos}}{0,7 \text{ [mm]}}$$

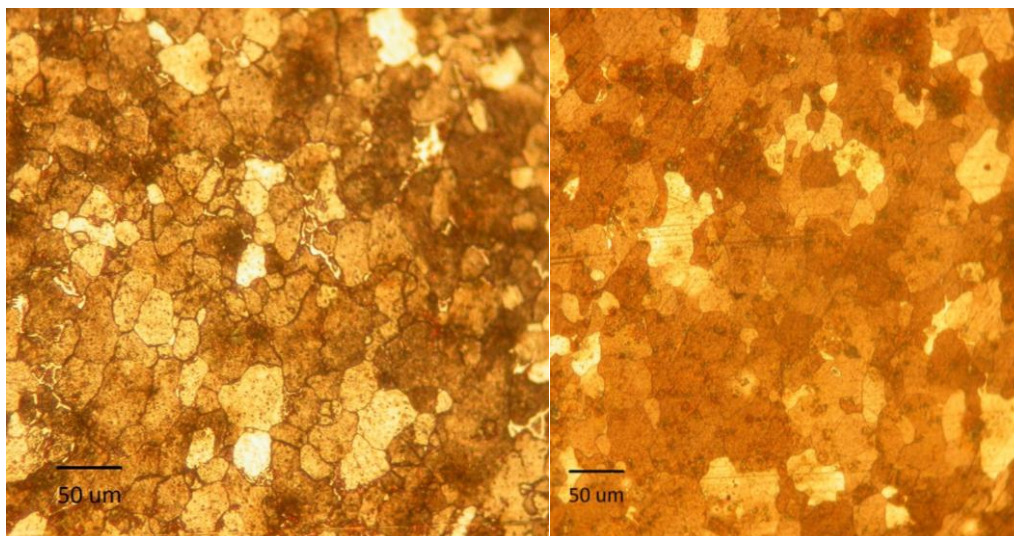
$$\text{Tamaño promedio de un grano} \approx 23[\mu\text{m}]$$

En la Figura 37 se observa una foto SEM de la placa 10, que ha sido pulida, pero no corroída. Se efectuó un análisis EDS dentro del recuadro rosado de la Figura 38, del cual se obtuvo el espectro de la Figura 39. La composición de la placa 10 consiste principalmente en hierro y oxígeno, además de trazas de Mn y S, como se muestra en la Tabla 5. El O puede provenir de algún óxido de Fe, Mn o de contaminación de la cámara de vacío. Con respecto al pulido se observa un gran número de hendiduras que podrían causar la formación de picados, el diámetro de estas hendiduras se encuentra en el rango 3-8 $[\mu\text{m}]$.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 36. (a) Placa pulida antes del ataque (b) atacada con nital al 2% (c) atacada con Heyn's reagent y sulfur print (d) atacada con sulfur print.

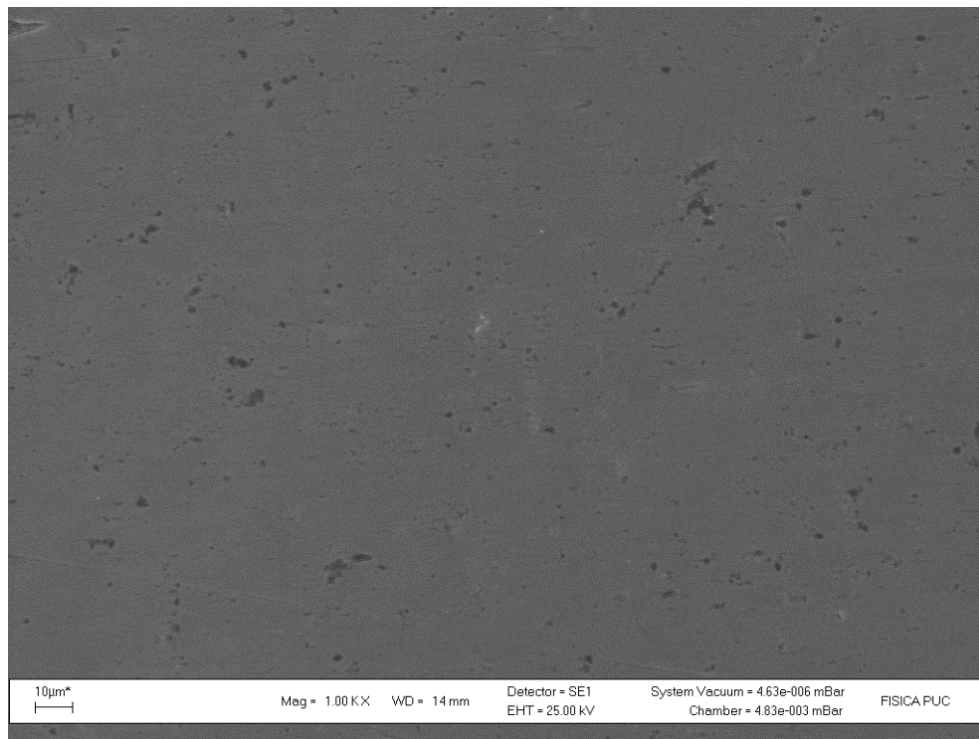


Figura 37. Placa 10 pulida y sin corroer.

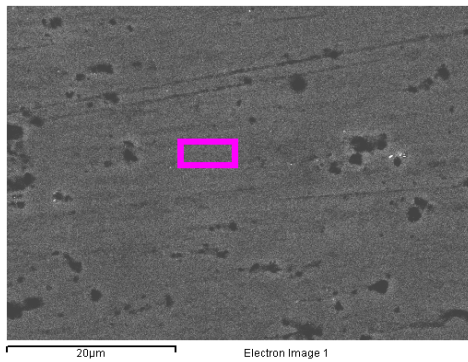


Figura 38 Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizo una medición de EDS.

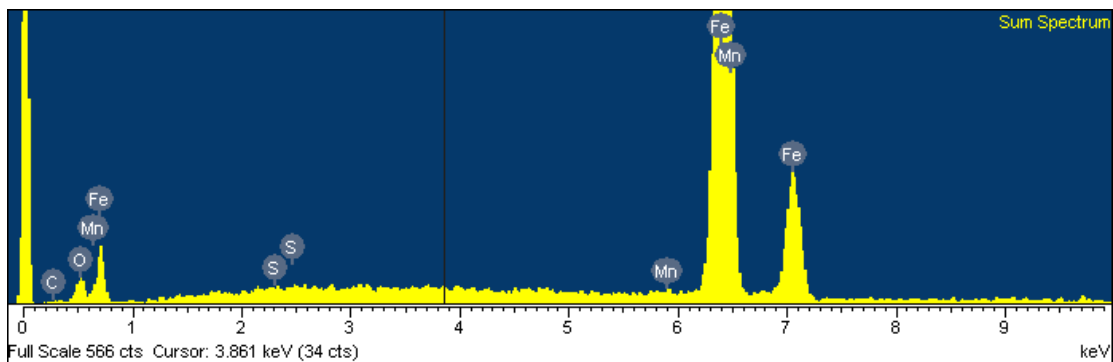


Figura 39 Espectro obtenido del EDS de la placa 10 en el recuadro rosado de la Figura 38.

Elemento	%Peso	%Peso Varianza
C	0.00	0.98
O	3.08	0.51
S	0.07	0.18
Mn	0.15	0.22
Fe	96.69	1.11
Total	100.00	

Tabla 5. Composición elemental en porcentaje másico de la superficie analizada con EDS del recuadro rosado de la Figura 38.

4.1.2 Densidad de inclusiones y composición de las inclusiones

Para determinar la densidad de inclusiones se contó el número de inclusiones en 6 fotografías SEM (ver Figura 40, Figura 41 y Figura 42), 3 de las cuales corresponden a un disco de acero pulido con alúmina y sin corroer. Estas imágenes fueron tomadas con un zoom de 500 X.

$$\text{Densidad de inclusiones} = \frac{21}{0,576} \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right] = 36 \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right]$$

Las otras 3 corresponden a un disco de acero pulido con alúmina y atacado con nital al 2%, estas imágenes fueron tomadas con un zoom de 1000X.

$$\text{Densidad de inclusiones} = \frac{17}{0,144} \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right] = 118 \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right]$$

Las inclusiones contadas poseen un tamaño en torno a los 5[μm], sin embargo podrían existir inclusiones de menor tamaño, lo cual no fue verificado por el análisis químico, por lo tanto las densidades medidas corresponden a un límite inferior de la densidad total. Además la cantidad de muestras no es estadísticamente grande para obtener un promedio aceptable.

Según [7] existe una densidad de inclusiones crítica, sobre la cual el promedio de la corriente estacionaria por inclusión es mayor, lo que acelera la corrosión. Esta densidad crítica para acero inoxidable se encuentra en el rango 1600 – 2000 [$1/\text{mm}^2$], un orden de magnitud mayor a la densidad medida en el acero AISI 1010.

En las Figura 43 y Figura 44 se muestran imágenes SEM de alta resolución donde se observan inclusiones de color negro, debido a que poseen mayor conductividad que la matriz de hierro. La Tabla 6 muestra la composición elemental de la inclusión mostrada en la Figura 44, a partir de la Tabla 6 y la literatura se puede deducir que la inclusión está compuesta por MnS , Al_2O_3 , CaS y óxidos de hierro.

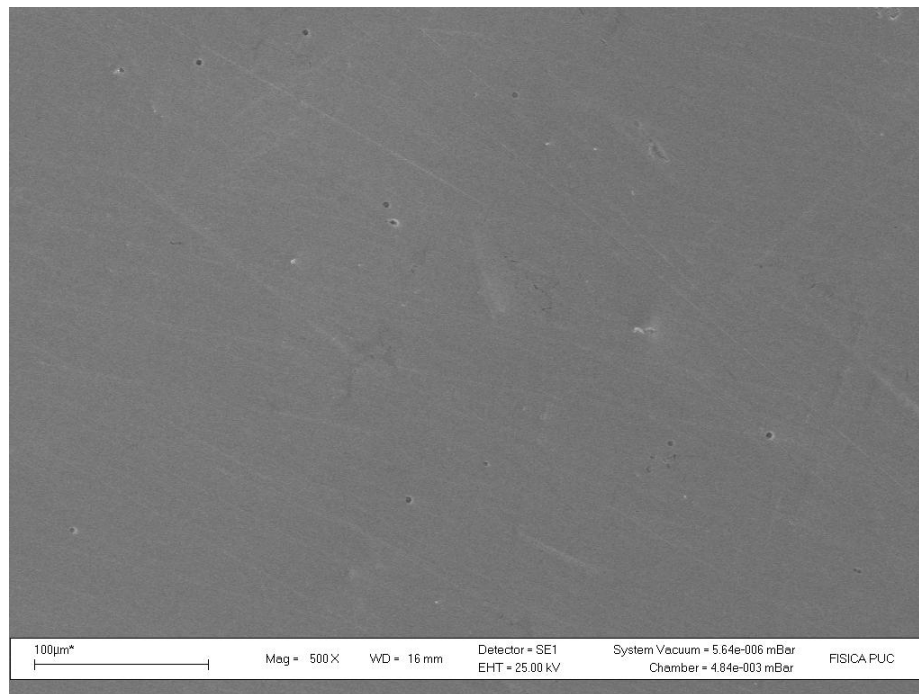


Figura 40. Fotografía SEM utilizada para conteo de inclusiones. Los granos de color negro corresponden a inclusiones.

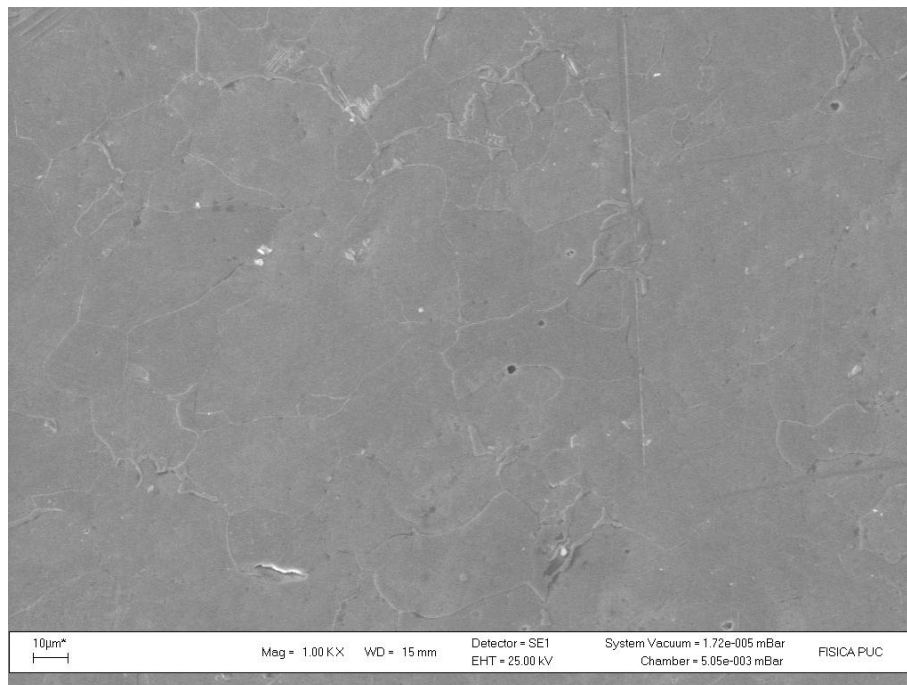


Figura 41. Fotografía SEM utilizada para conteo de inclusiones. Los granos de color negro corresponden a inclusiones.

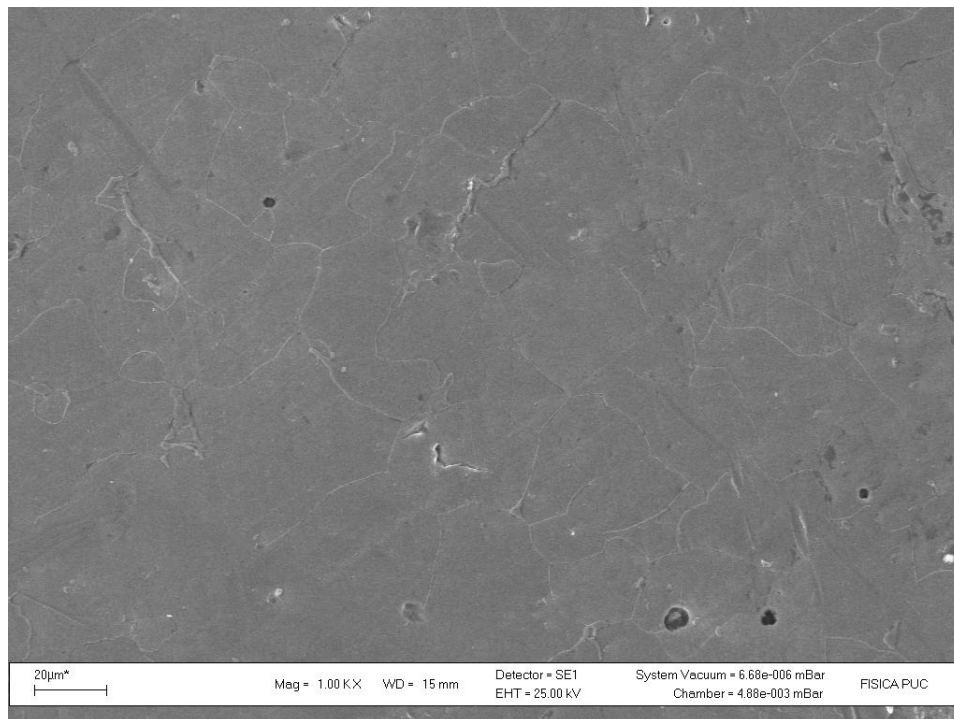


Figura 42. Placa atacada con Nital, se observan los bordes de granos de la ferrita e inclusiones

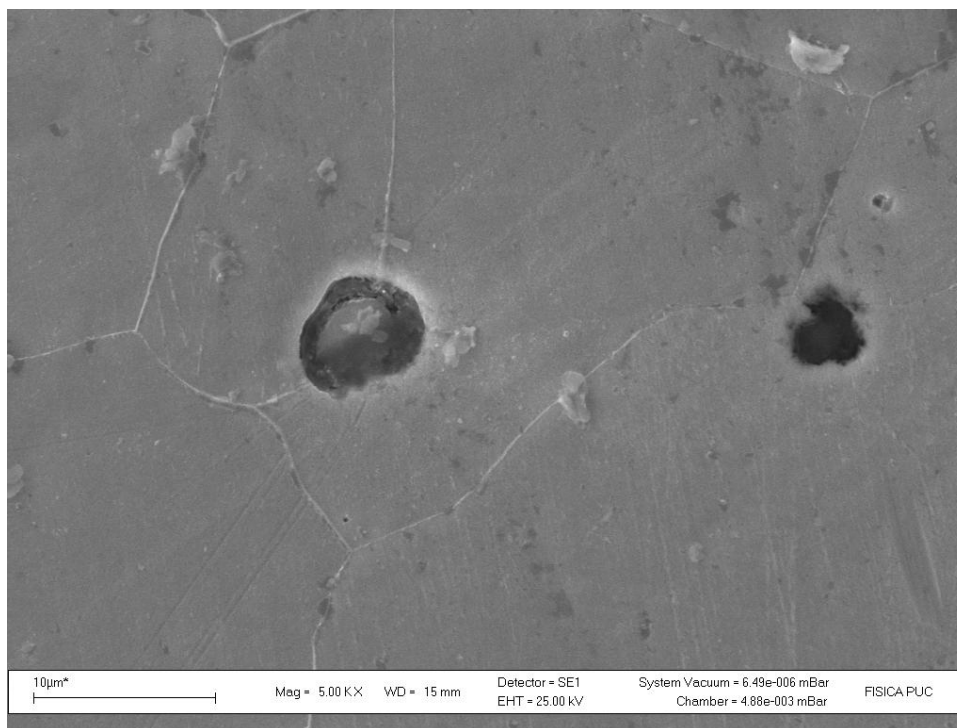


Figura 43. Placa atacada con Nital donde se observan claramente bordes de grano de ferrita e inclusiones.

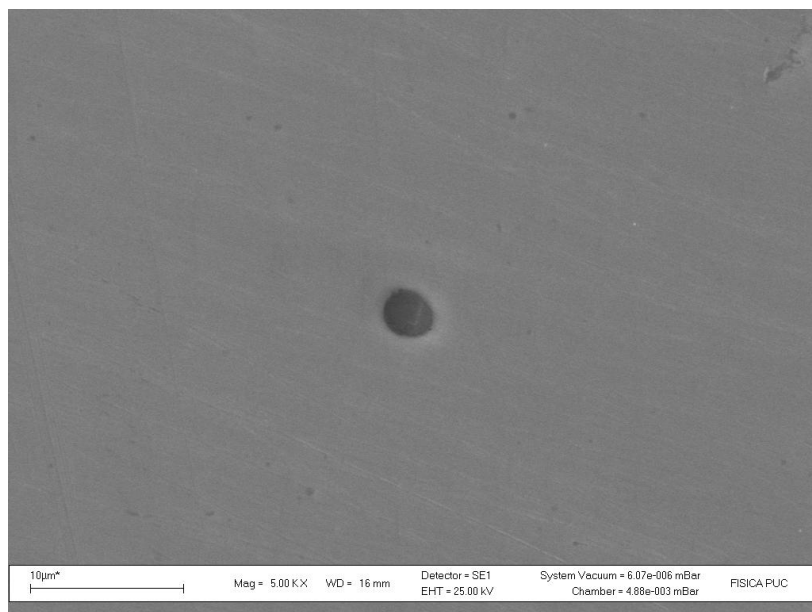


Figura 44. Inclusión en placa pulida con alúmina.

Elemento	Porcentaje másico
O	6.11
Al	8.07
S	15.68
Ca	8.29
Mn	10.00
Fe	51.84

Tabla 6. Composición másica elemental de la inclusión de la Figura 44.

4.2 Densidad de picados y núcleos de corrosión en función de la posición y el tiempo

Para calcular el número de picados se utilizó una microfotografía como de la Figura 45(a), que luego se transformó en la Figura 45(b) con el programa ImageJ. Luego ImageJ calcula el número de picados automáticamente (como se observa en la Figura 45(c)) después de configurar los parámetros de tamaño mínimo para los puntos negros y ajustar el contraste.

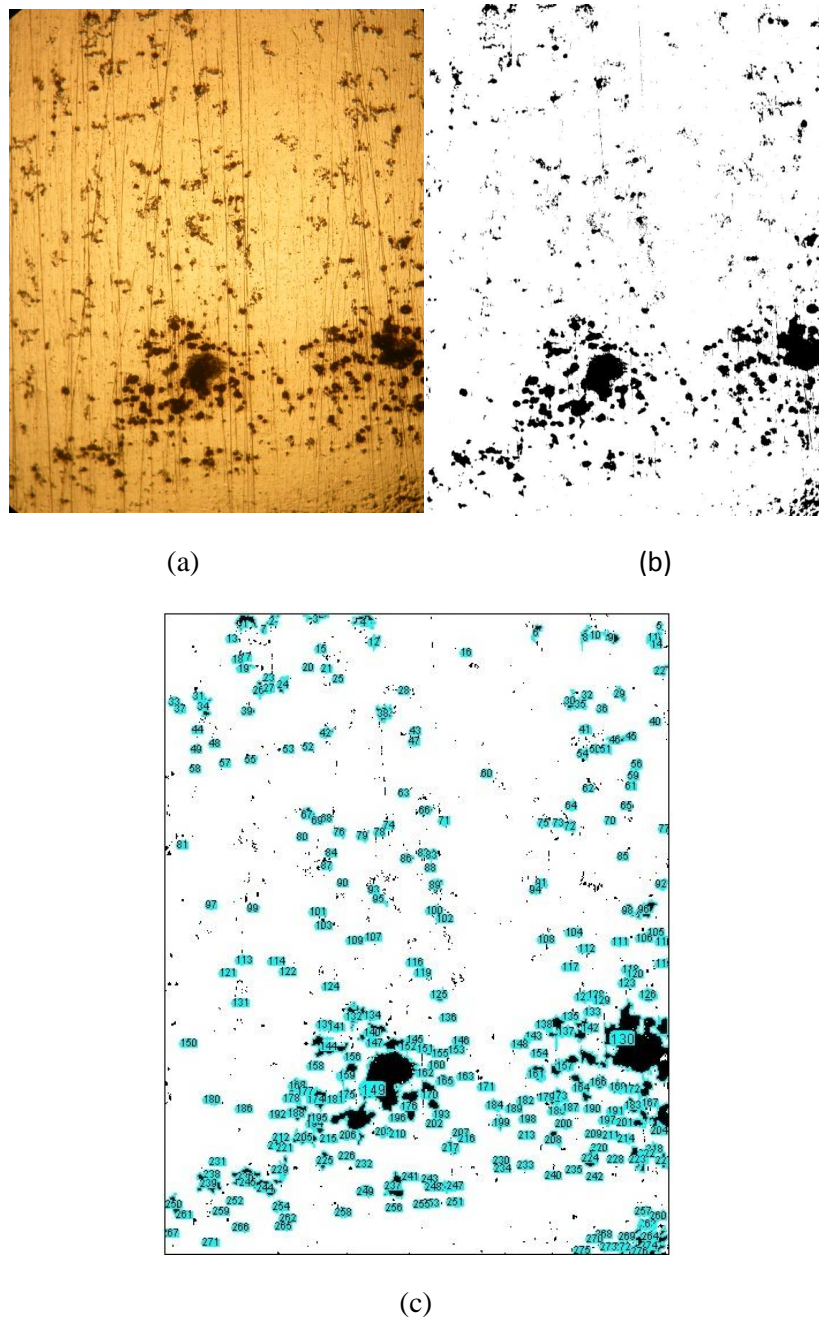


Figura 45. (a) Microfotografía (b) Microfotografía tratada con ImageJ, (c) imagen (b) con el conteo de picados.

En las Figura 46 y Figura 47 se muestra la densidad de picados en función de la posición y la velocidad del fluido respectivamente. El gráfico de la Figura 46 se obtuvo contando los picados observados en microfotografías de un área de cada una de las 5 secciones en que se dividió la placa. El gráfico de la Figura 47 se construyó a partir de la Figura 46 y la relación aproximada entre velocidad y posición obtenida de la simulación en COMSOL para el caso turbulento (la curva velocidad vs posición se encuentra en la Figura 58 del capítulo 4.4). Estas figuras muestran claramente que la densidad de picados es mayor a mayor concentración de NaCl y a menor velocidad del fluido. A altas velocidades del fluido la densidad de picados es muy baja y del mismo orden para las 2 concentraciones de NaCl.

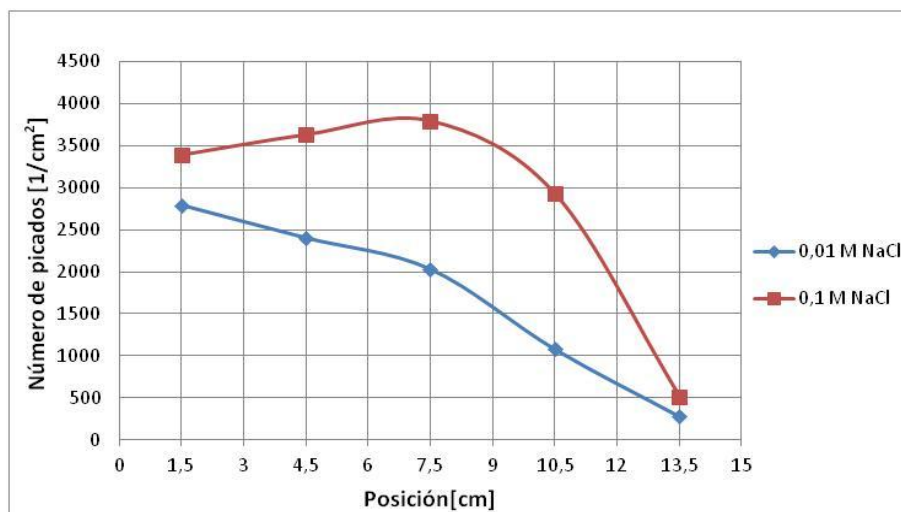


Figura 46. Densidad de picados vs posición para 2 placas a distintas concentraciones (Placas 16 y 17). El conteo se realizó utilizando el programa ImageJ.

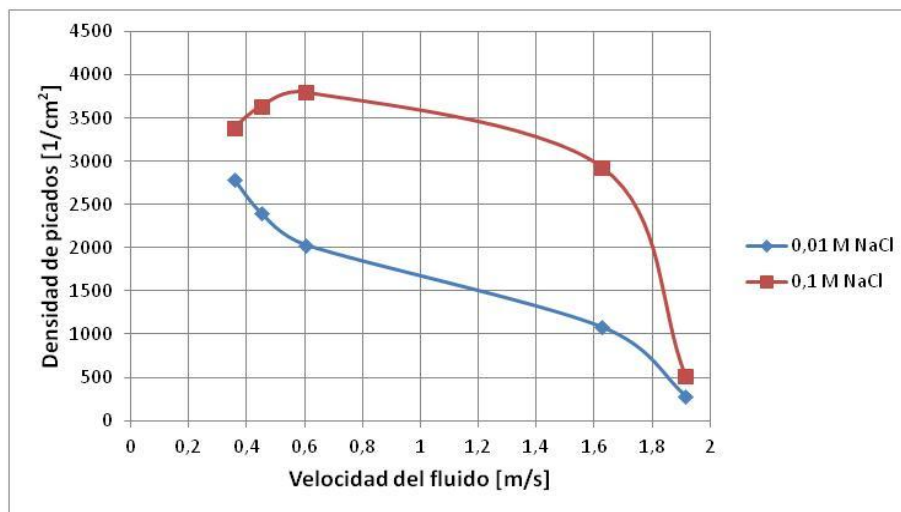


Figura 47. Densidad de picados vs velocidad del fluido para 2 placas a distintas concentraciones (Placas 16 y 17). El conteo se realizó utilizando el programa ImageJ.

La densidad máxima de picados observables con el microscopio óptico es de 30-40 [*picados/mm²*] aproximadamente, la que es ligeramente menor a la densidad de inclusiones medida, que se encuentra entre 36 y 118 [*1/mm²*].

En la Figura 48 se observa el mismo comportamiento que en la Figura 46 con respecto a la densidad de núcleos de corrosión, aumentando el número de núcleos de corrosión con la posición y en consecuencia con la disminución de la velocidad del fluido. También se observa que las estelas de corrosión de los núcleos de corrosión de la zona ancha son más largos que los núcleos de corrosión de la zona más angosta. Además en las Figura 53(a) y (b) se observa que los núcleos de corrosión de la zona angosta poseen un mayor diámetro que los de la zona ancha. Sin embargo la Figura 48 no muestra una tendencia precisa con respecto a la densidad de picados en función de la concentración de NaCl. La primera observación se debe a que las estelas de corrosión se producen por depósito de óxidos provenientes del picado, ya que después de extraer el óxido de la placa se observa que debajo de la mancha de óxido hay un picado de diámetro menor a la mancha o acumulación de óxido, y a mayor velocidad estos óxidos tienen mayor probabilidad de escapar hacia el bulk de la solución.

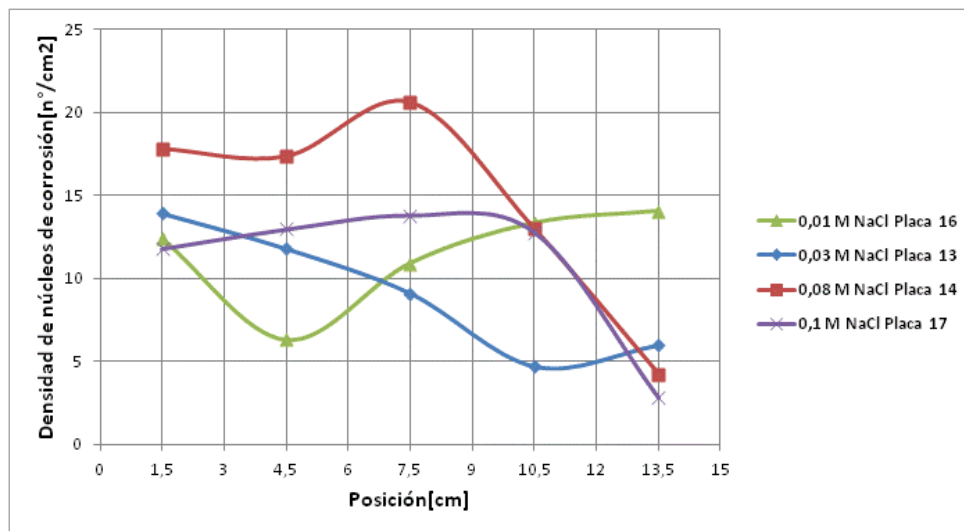


Figura 48. Densidad de núcleos de corrosión en cada sección de la placa de acero en función de la posición.

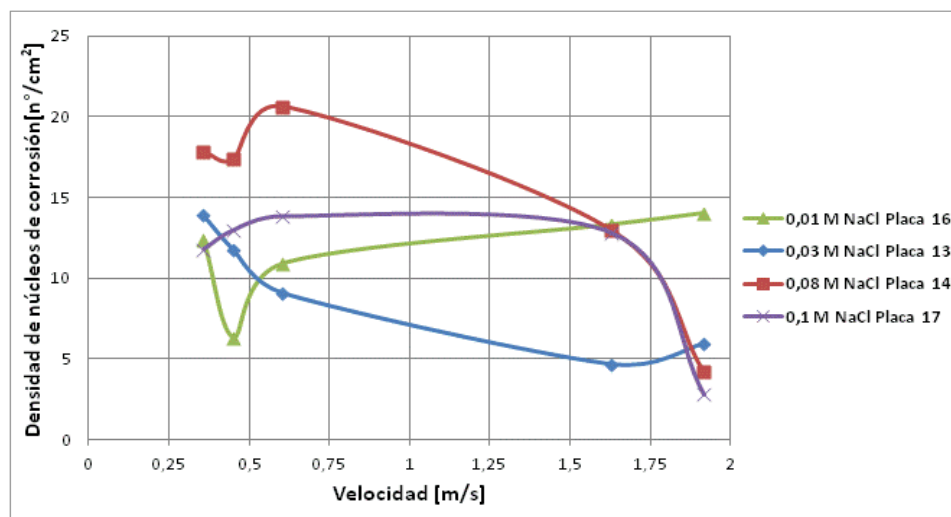


Figura 49. Densidad de núcleos de corrosión en cada sección de la placa de acero en función de la velocidad del fluido.

En la Figura 51 se aprecia claramente que en la zona angosta, a mayor velocidad del fluido, aparecen menos núcleos de corrosión en comparación a la zona ancha, a menor velocidad del fluido. Además entre 2 placas (Figura 50 y Figura 51) a distintos flujos se observa un comportamiento similar, ya que la densidad de núcleos de corrosión es menor, al igual que su velocidad de formación.

Se debe remarcar que la corrosión fue bastante mayor en los bordes, es decir en la zona de contacto de la placa con la goma, lo que se observa claramente por las 2 líneas de óxido en la Figura 51. En estas 2 zonas se concentró la reacción anódica (disolución del metal) lo que implica que en la zona adyacente a estas líneas de óxido ocurrió principalmente la reacción catódica, por lo tanto hubo menos corrosión.



Figura 50. Placa 4 después de 4 horas bajo un caudal de 10[l/min] en solución acuosa al 0,01 M de NaCl.



Figura 51. Fotografía placa 5. 0,01 M NaCl y 5 l/min. La flecha indica la dirección del flujo.

En la Figura 52 se observa el mismo comportamiento que en la Figura 51 con respecto a la densidad de núcleos de corrosión. También se observa que las estelas de corrosión de los núcleos de corrosión de la zona ancha son más largas que las de los núcleos de corrosión de la zona más angosta. La primera observación se debe a que las estelas de corrosión se producen por depósito de óxidos provenientes del picado, ya que después de extraer el óxido de la placa se observa que debajo de la mancha de óxido hay un picado de diámetro menor a la mancha o acumulación de óxido, y a mayor velocidad estos óxidos tienen mayor probabilidad de escapar hacia el bulk de la solución.



Figura 52. Fotografía placa 14. 0,08 M NaCl y 5,5 l/min.

Además en las Figura 52 y Figura 53 se muestra que los núcleos de corrosión de la zona angosta poseen un mayor diámetro que los de la zona ancha.

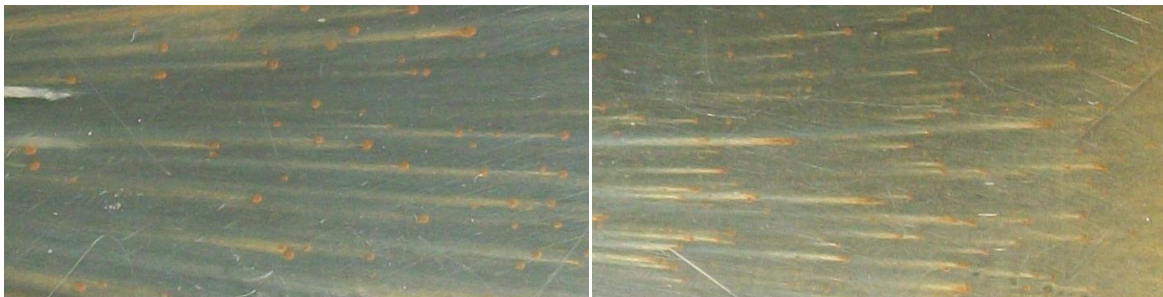


Figura 53. Ampliaciones fotografía placa 14(Figura 52) en la misma escala de la zona angosta (izquierda) y ancha (derecha).

La Figura 54 se grafica la densidad de núcleos de corrosión en el tiempo, lo que muestra un aumento del número de núcleos de corrosión en el tiempo sobre toda la placa, pero a una velocidad ligeramente decreciente, ya que la pendiente de la curva que aproxima los datos decrece en todos los casos. Este resultado coincide con resultados anteriores que muestran que la mayor velocidad de formación de picados se concentra en los primeros momentos de contacto con la solución para luego disminuir y con el modelo estocástico de aparición de picados, ya que este corresponde empíricamente a una distribución de Poisson no homogénea. Sin embargo el tiempo utilizado fue relativamente pequeño en comparación a las mediciones de la literatura. Las curvas que mejor grafican la tendencia de la formación de núcleos de corrosión en el tiempo son las parábolas, como se muestra en la Figura 51, además todas las pendientes poseen una pequeña disminución en el tiempo, lo que significa que el número de núcleos de corrosión aumenta en el tiempo, pero a una velocidad cada vez menor.

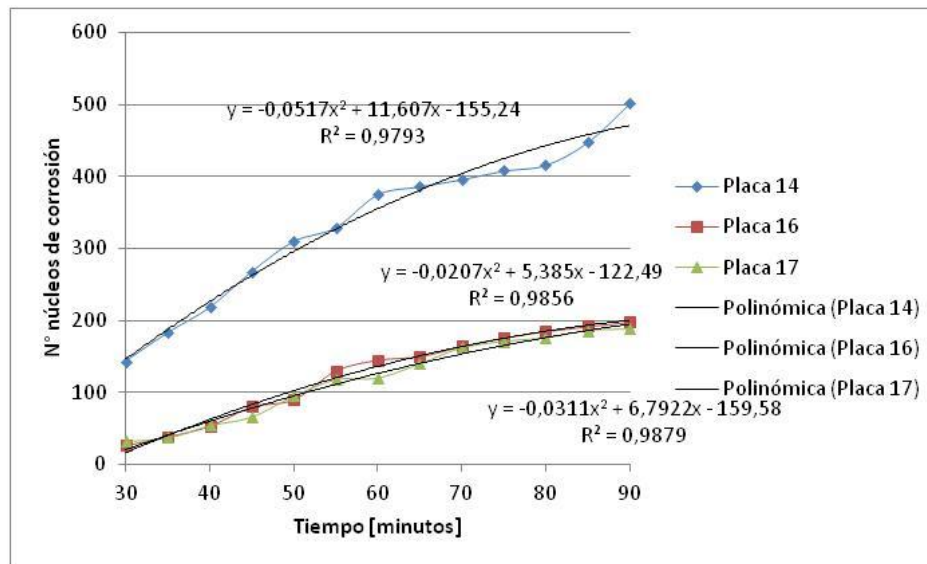


Figura 54. Nº núcleos de corrosión vs tiempo. Se han adjuntado polinomios de segundo orden como curvas de tendencia o aproximación de los datos experimentales. La curva de la placa 14 posee más núcleos de corrosión debido a que se utilizó una cámara digital de 12 megapíxeles, mientras que para las placas 16 y 17 se utilizó una cámara de 4 megapíxeles.

4.3 Hipótesis sobre la inhibición de la corrosión con el aumento de la velocidad del flujo.

- A mayor velocidad aumenta el transporte de masa entre el bulk y la superficie lo que dificulta que el pH disminuya localmente de manera brusca, lo que disminuye la disolución de Fe a Fe^{2+} . Buscar relación entre velocidad de la reacción anódica y el pH. En resumen, se limita la reacción anódica y se acelera la formación del film pasivo de óxidos.
- Además de disminuir la reacción anódica aumenta la transferencia de oxígeno del bulk a la superficie, por lo tanto se promueve la repasivación de los picados. Reacciones y cinética de estas reacciones, en particular cinética química con respecto a la concentración de O_2 .

- Efecto sobre la disolución de las inclusiones, es decir se interfiere en alguna etapa del mecanismo de reacción como por ejemplo impidiendo la precipitación y formación de un film salino de $MnCl_2$ (la que se postula como necesaria para estabilizar la disolución, ver página 27) en una inclusión, disminuyendo su concentración debido a la rápida transferencia de masa.
- Retardo en la disolución de las inclusiones. Otra manera de reducir la corrosión es impidiendo la deposición de HS^- y $S_2O_3^{2-}$ en el film pasivo que rodea a las inclusiones (ver página 30 del capítulo 1.4.1), de esta forma se impide el quiebre del film pasivo y la posterior formación de nuevos picados.

4.4 Simulación Comsol: Campo de velocidades en 2D

Como no se dispone del campo de velocidades real del flujo en la celda, se utiliza el programa de resolución de EDP por elementos finitos, COMSOL, para obtenerlo, a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes con condiciones de borde e iniciales propias del sistema y el caudal global conocido. Como primera aproximación se resolvió el problema utilizando un modelo de flujo laminar, el que es adecuado para bajos Re ($Re < 2000$). Sin embargo en la zona angosta el aumento de la velocidad implica un aumento del número de Re, para lo cual es más adecuado una simulación considerando turbulencia. El más simple es el modelo de turbulencia $k - \epsilon$ standard.

Los resultados de interés son los valores máximos de la velocidad, los cuales se alcanzan en el eje central y los valores medios de cada sección transversal, estos se grafican en las Figura 57 y Figura 58. La simulación numérica entrega los valores de la velocidad en cada punto de la malla 2D pre-establecida por COMSOL y en estado estacionario.

Por inspección visual se determina la posición sobre la celda donde la corrosión disminuye drásticamente, es decir, el sector donde se pasa de una alta densidad de núcleos de corrosión a una baja densidad, luego se identifica la velocidad crítica con el uso de las Figura 57 o Figura 58. Las Figura 57 y Figura 58 muestran las velocidades en el eje central y promedio de la sección transversal en función de la posición en la celda, como lo indica la Figura 56, para los casos laminar y turbulento respectivamente. Por ejemplo, la velocidad crítica para la placa 5, en la Figura 51, se encuentra entre las posiciones 3,5 – 4,6 [cm] que corresponde al siguiente rango de velocidades: 2,85 – 3,15[m/s].

Esta velocidad crítica es bastante mayor a la del acero inoxidable que es de aproximadamente 1,5[m/s].

Los rangos de los números de Reynolds y velocidades promedio (suponiendo flujo plano en la entrada y salida y $T = 30^\circ C$), para los caudales de 5 y 10[l/min] son:

$$Q = 5 \left[\frac{l}{min} \right]; Re \in [3230, 21250]; v \in [0,28; 4,25][m/s]$$

$$Q = 10 \left[\frac{l}{min} \right]; Re \in [6410, 53063]; v \in [0,55; 8,49][m/s]$$

El número de Re indica que el flujo no es laminar, sino que se encuentra en los régimen de transición y turbulento. Por lo tanto para encontrar el campo de velocidades más parecido al de la celda se debe resolver el problema utilizando un modelo de turbulencia. El más simple de estos modelos es el llamado $k - \epsilon$ standard.

El modelo k-e no es válido en la pared, por eso existe el wall offset que es una distancia a la pared sobre la cual el modelo es válido y por lo tanto la velocidad no se hace nula en las paredes, pero si es válido a una distancia de la pared. Esto se debe a que en un flujo turbulento el perfil de velocidad es casi plano excepto cerca de las paredes donde ocurre una variación abrupta de la velocidad. La Figura 55 muestra los perfiles de velocidad para una sección de la celda (como lo indica el dibujo a un costado del gráfico de la Figura 55) según los modelos laminar y turbulento, se aprecian la curva parabólica del flujo laminar y la curva casi planar del flujo turbulento, excepto en los bordes, para el flujo turbulento. La variación abrupta de la velocidad en los bordes de la celda lleva a que se efectúe un análisis matemático separado de la capa límite en el capítulo 4.7.

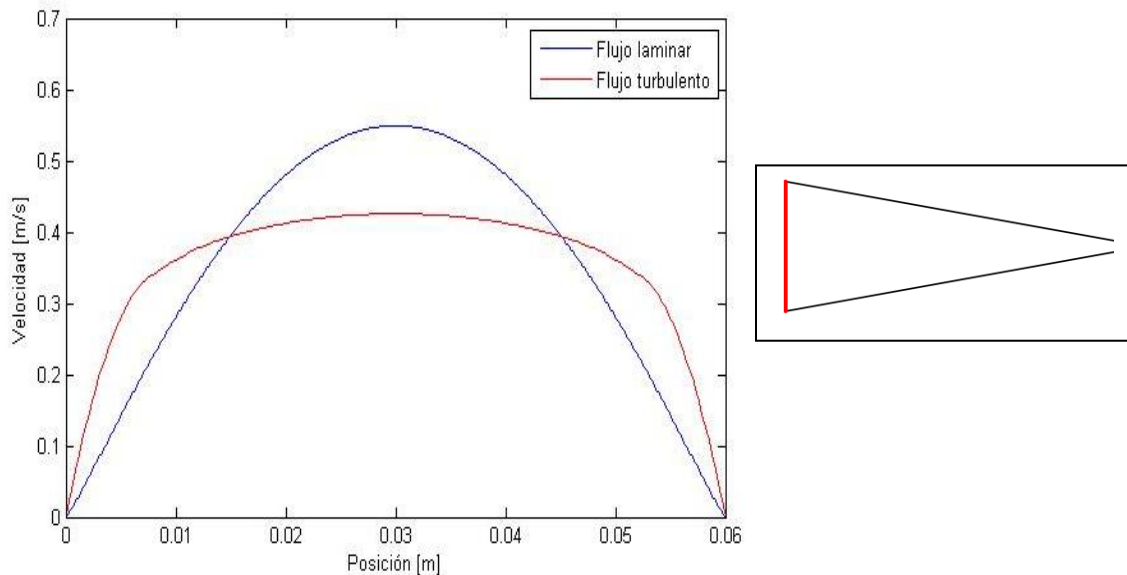


Figura 55. Velocidad vs posición en un corte transversal (perpendicular al eje central, marcada en rojo en la figura de la derecha).

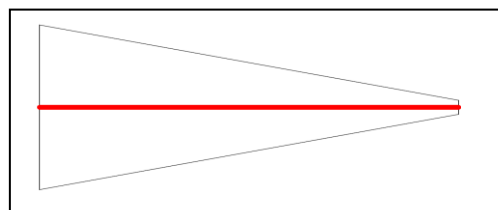


Figura 56. Esta figura indica la posición y la dirección del eje central en la celda y sobre la placa de acero para las Figura 57 y Figura 58.

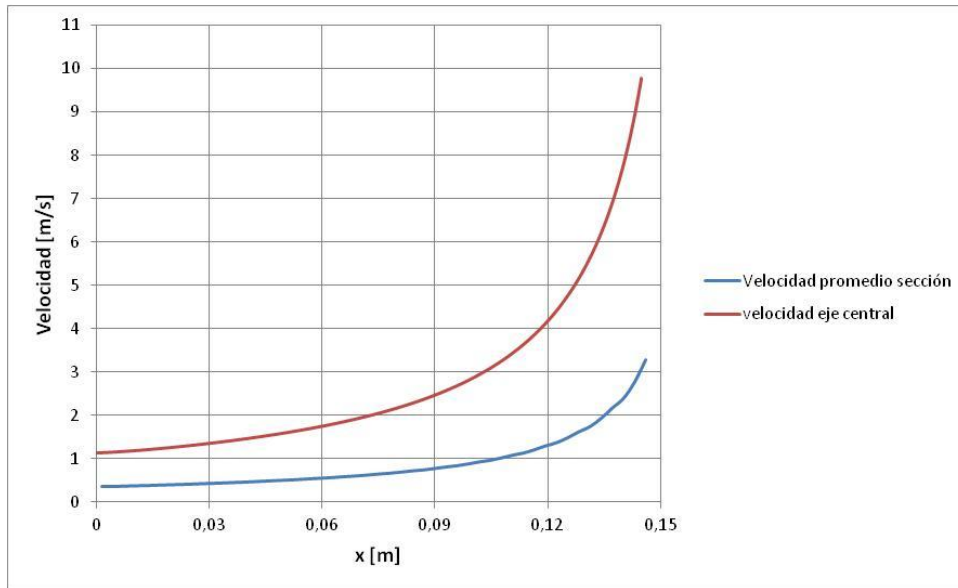


Figura 57. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] en flujo laminar. Velocidad vs posición en el eje central y velocidad media.

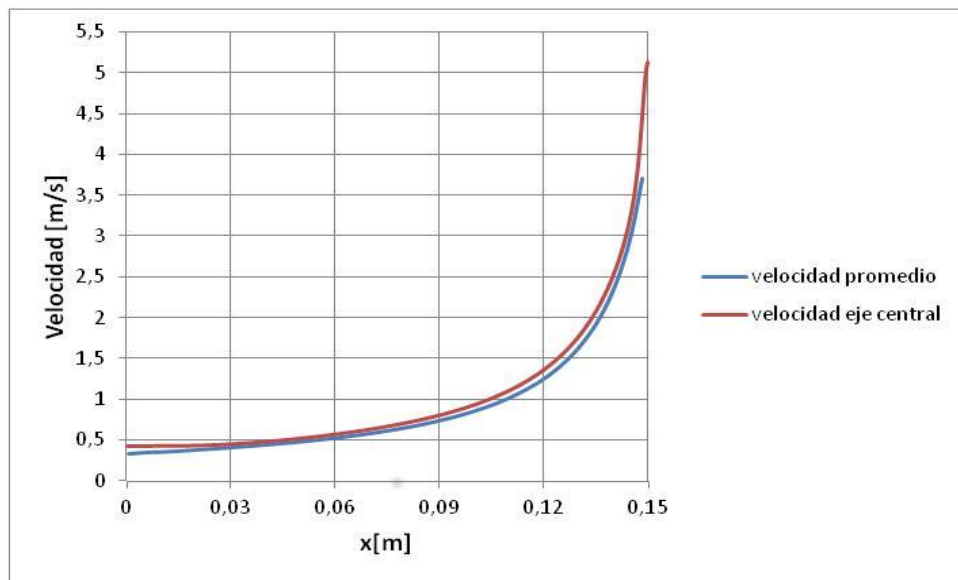


Figura 58. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de 5[l/min] utilizando el modelo de turbulencia $k - \epsilon$ standard. Velocidad vs posición en el eje central.

4.4.1 Rango de velocidades críticas obtenidas utilizando el modelo de turbulencia $k - \varepsilon$ y utilizando inspección visual. Discusiones sobre los resultados y la velocidad crítica de inhibición de la corrosión.

Las velocidades críticas obtenidas con el modelo de turbulencia $k - \varepsilon$ se encuentran en un rango más bien acotado. Uno de los criterios utilizado para determinar la velocidad crítica es bastante ambiguo (se utilizó la Figura 58), este consiste en una inspección visual de la placa para ubicar la sección donde varía la densidad de núcleos de corrosión de manera abrupta. A partir de las distintas mediciones, se puede concluir que un método más preciso para determinar la velocidad crítica es medir la densidad de picados dividiendo la celda en secciones en vez de la densidad de núcleos de corrosión debido a que las curvas tienden a ser continuas. Sin embargo, para esto se debe definir un valor crítico de densidad de picados y el tiempo de ejecución es mayor, debido a la gran cantidad de microfotografías que deben ser analizadas.

La Tabla 7 presenta las velocidades críticas de cada placa y la posición donde se ubica esta velocidad en la placa respectiva, obtenido según inspección visual de las placas corroídas.

En un estudio anterior [40] llevado a cabo en una celda rectangular se obtuvo una disminución de la corrosión cuando el flujo alcanzó los 15 [l/min] aproximadamente. El área de la sección de esa celda es de 1,261[cm²] (0,97 [cm] de ancho y 1,3 cm de largo). Luego la velocidad crítica es de 1,98[m/s] aproximadamente.

Las velocidades críticas obtenidas por la inspección visual coinciden con el rango de densidad de picados entre 500 y 1500 [$\frac{\text{picados}}{\text{cm}^2}$] (ver Figura 46 y Figura 47).

Un criterio sin ambigüedad para determinar la velocidad crítica de inhibición de la corrosión es extrapolar las curvas de la Figura 47 hasta que corten el eje x, es decir donde la densidad de picados es nula. Gracias a este criterio se obtiene que las velocidades críticas se encuentran en torno a los 2 [m/s] aproximadamente.

El rango acotado de las velocidades críticas, 1 – 2,5[m/s] aproximadamente, es una prueba de que el fenómeno de inhibición de la corrosión a altas velocidades consiste en la repasivación producto de la alta velocidad de transferencia de masa de O₂ hacia la superficie y además de la remoción de los productos de corrosión, lo que impide que disminuya el pH. El orden de magnitud de estas velocidades críticas es el mismo que para el acero inoxidable (~1,5 [m/s])[3], el cual posee cromo, níquel, molibdeno y otros elementos que proveen mayor resistencia a la corrosión, por lo tanto la composición afecta la velocidad crítica de manera poco apreciable y esta velocidad crítica dependería en gran parte de la hidrodinámica y la transferencia de masa en la superficie del metal. No se observa una tendencia clara de aumento de la velocidad crítica en todos los ensayos con respecto al aumento de la concentración de NaCl, debido a la difícil reproducibilidad de los ensayos, ya que incluso entre 2 ensayos a 5[l/min] y 0,01 M NaCl se observó a simple vista que la corrosión fue más rápida en una de las placas de manera notable con respecto a la otra placa. A altas concentración de NaCl (>0,1 M) la velocidad crítica aumenta ya que en el único ensayo a 0,5 M se observa una densidad de picados más bien constante en toda la superficie excepto a muy altas velocidades.

Número Placa	Concentración NaCl	Velocidad crítica[m/s]
1	0.01	-
2	0.01	-
3	0.05	-
4	0.05	-
5	0.05	0,9-1,2 (3,5-4,6 cm)
6	0.05	1-1,3 (3,46-4,6 cm)
7	0.5	2,8-3,3 (2,4 cm)
8	0.1	
9	-	-
10	-	-
11	0.01	
12	-	-
13	0.03	1,4(3 cm)
14	0.08	0,9-1(5-5,83 cm)
15	0.1	-
16	0.01	1,1-1,6(2,8-3,75 cm)
17	0.1	1,5-2(2-3 cm)
1020	0.05	-

Tabla 7. Rango de velocidades críticas para las placas corroídas. La posición entre paréntesis es con respecto al extremo más delgado de la celda o a mayor velocidad.

Si se impone que la velocidad crítica se alcanza cuando se tienen $1000[\text{picados}/\text{cm}^2]$ y se aplica este criterio en el gráfico de la Figura 47, se puede obtener el gráfico de la Figura 59.

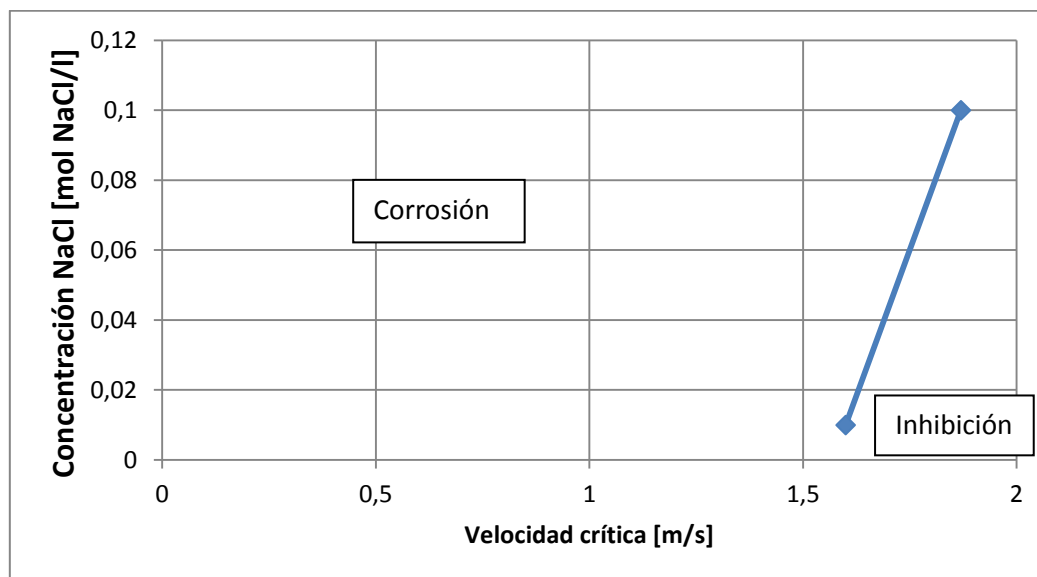


Figura 59. Concentración molar de NaCl en función de la velocidad crítica que inhibe o disminuye la corrosión.

4.5 SEM-EDS de las placas corroídas. Morfología de los picados y el óxido y composición de los óxidos de hierro.

En la Figura 60 se observan picados en placas de acero corroídas. Según la tabla de la Figura 61 (obtenida del espectro de la Figura 62) el fondo del picado posee Manganese (Mn), lo que hace suponer la existencia previa de una inclusión que se ha disuelto parcialmente, iniciando la corrosión, o de una inclusión que existe en el interior del acero. El diámetro promedio de los picados es de 20[μm] y su forma es en la mayoría de los casos hemisférica.

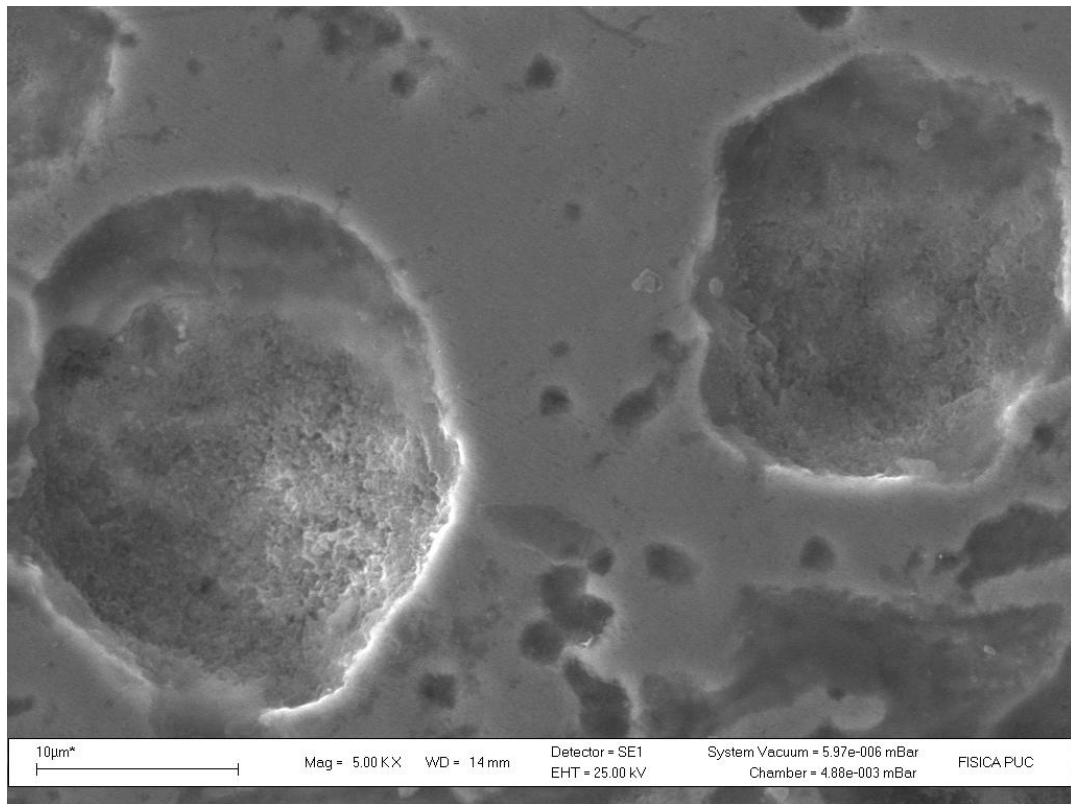
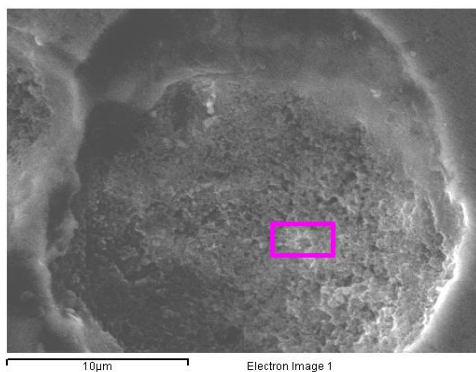


Figura 60 Picados hemisféricos en placa 5



Elemento	%Peso
C	5.87
O	9.38
Al	1.21
Mn	0.35
Fe	83.20
Total	100.00

Figura 61. (Izquierda) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó la medición de EDS. (Derecha) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.

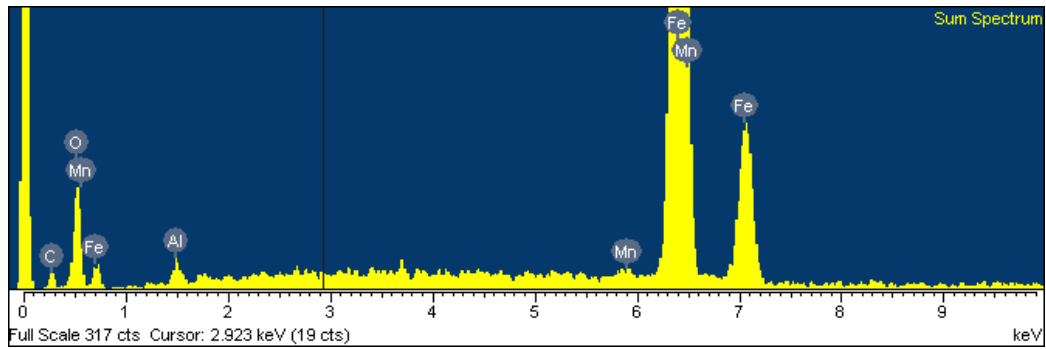


Figura 62. EDS de la superficie del acero en el recuadro rosado de la figura 53.

En la Figura 63 se observa una estructura de óxido principal, pero en algunos sectores se observa que sobre esta capa hay óxidos con forma de filamentos amontonados lo que podría perturbar las mediciones de EDS y dificultar la distinción de las estructuras de cada óxido. El resultado del EDS se muestra en la tabla de la Figura 64 y no permite determinar el tipo de óxido.

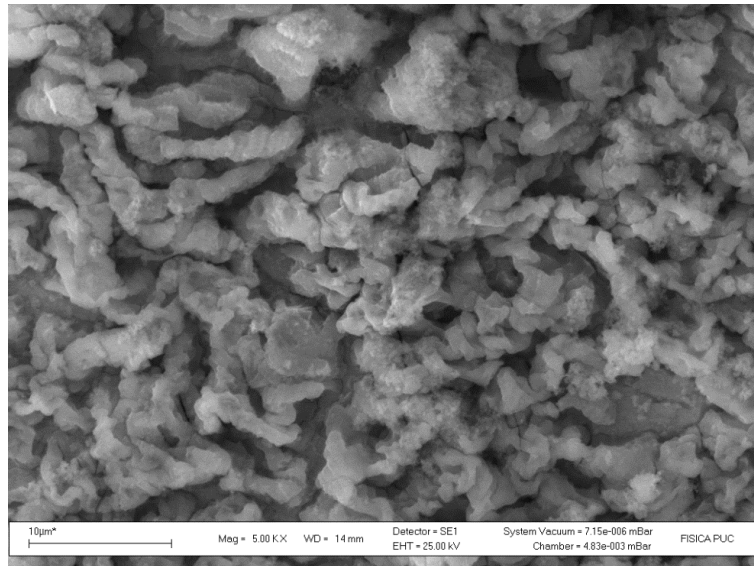
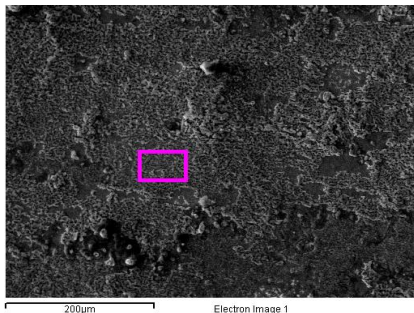


Figura 63. Film de óxido en placa 8.



Elemento	%Peso
C	1.07
O	22.46
Cl	0.46
Fe	76.00
Total	100.00

Figura 64. (Derecha) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizó la medición de EDS. (Izquierda) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.

Según el análisis químico o EDS, el óxido de las Figura 65 y Figura 66 corresponde a Fe_2O_3 .

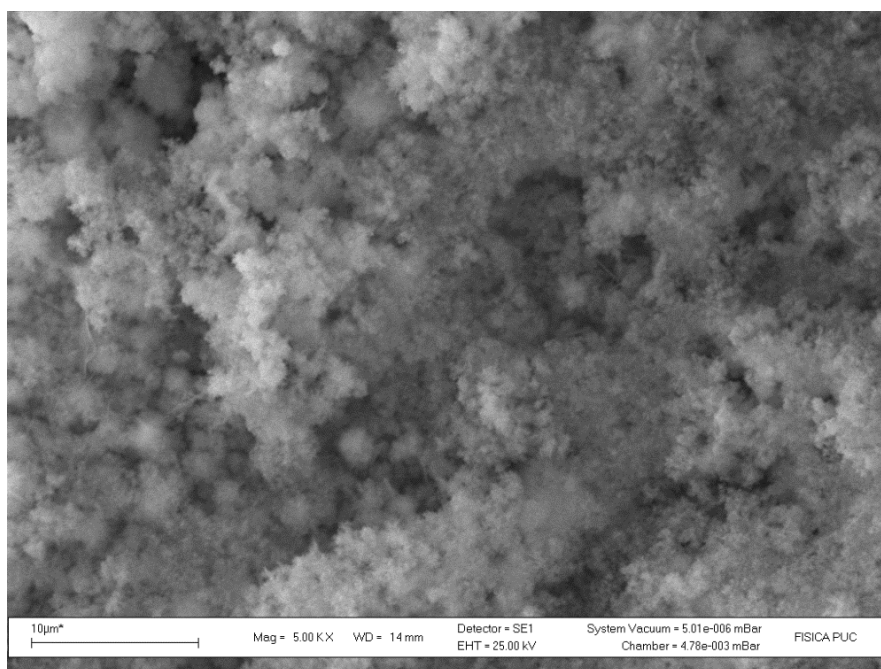
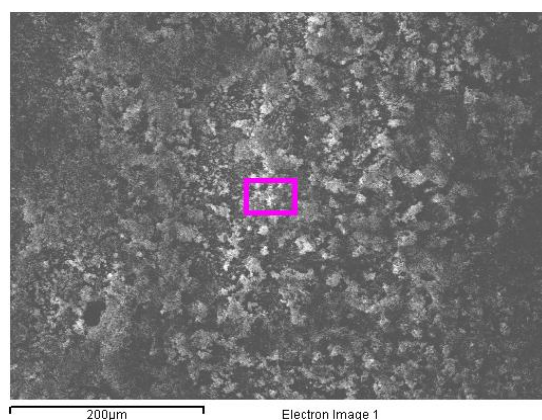


Figura 65. Film de óxido en placa 15.



Elemento	%Peso
O	29.30
Cl	0.87
Fe	69.82
Total	100.00

Figura 66. (Derecha) Foto SEM de un picado que muestra un recuadro rosado, donde se realizo la medición de EDS. (Izquierda) Composición elemental obtenida por EDS dentro del recuadro rosado.

A partir de los análisis EDS de los 2 rust vistos en la Figura 67, el del lado izquierdo se trataría de $FeOOH$ o $Fe(OH)_2$, mientras que el del lado derecho se trataría de $Fe(OH)_3$, sin embargo estos resultados no concuerdan con los análisis EDS de otras placas que poseen las mismas estructuras, posiblemente por errores en la selección de la superficie analizada. La estructura del lado izquierdo de la Figura 67 está formada principalmente por filamentos, los cuales podrían consistir en lepidocrocita o goetita ($\gamma - FeOOH$ y $\alpha - FeOOH$), ya que en la literatura se ha encontrado que estos 2 compuestos pueden tomar esta forma acicular.

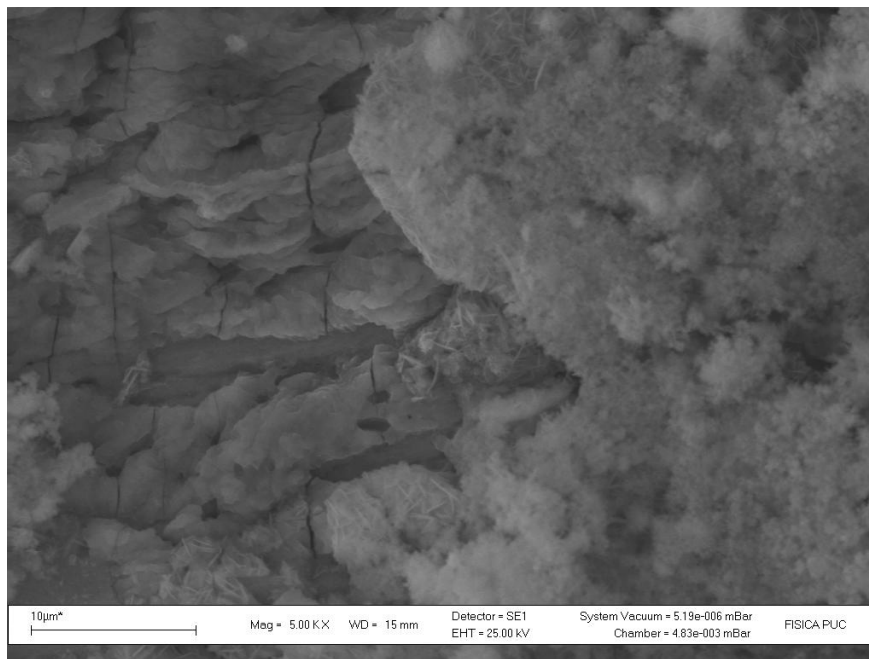


Figura 67. Foto SEM donde se observan 2 tipos de rust. A la izquierda óxido más compacto pero agrietados y a la derecha óxido formado por pequeños filamentos amontonados.

La Figura 68 muestra una inclusión en una placa corroída y sin óxido, en la cual se observa claramente que sus bordes se han disueltos, lo que corrobora lo citado en la introducción, de que las inclusiones son lugares de iniciación de picados. Otro indicio del efecto de las inclusiones en la corrosión es la baja densidad de inclusiones en las placas corroídas con respecto a las placas sin corroer, por lo tanto se supone que la mayoría de estas se han disuelto.

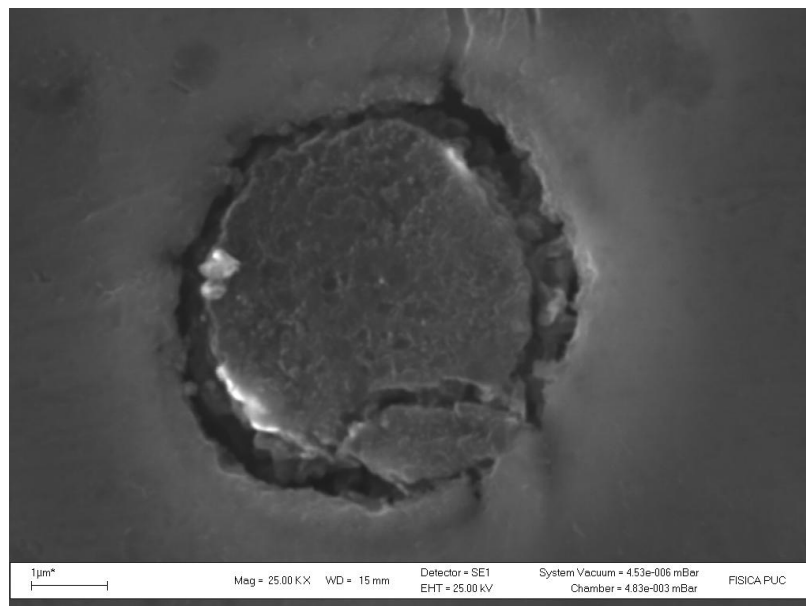


Figura 68. Inclusion en placa corroída, debido al borde “carcomido” o disuelto se trataría de un picado metaestable.

4.6 Comparación de la superficie antes y después del proceso de corrosión en 2 posiciones diferentes utilizando microfotografías tomadas a 40x de amplificación

Las Figura 69 y Figura 72 muestran la superficie del acero pulida en 2 posiciones de la misma placa de acero (las posiciones sobre la placa se muestran en los dibujos de las Figura 69 y Figura 72 junto a las microfotografías respectivas), se puede observar que la calidad superficial es similar al nivel de amplificación de 40x del microscopio. Otra de las diferencias entre las superficies sometidas a alta y baja velocidad es la que a baja velocidad se observa un mayor número de clusters (acumulación de picados en una pequeña superficie) de pequeños picados, mientras en la zona a alta velocidad se observan mayormente picados de gran tamaño. Los clusters no son observables a simple vista debido a su pequeño tamaño, pero son los causantes del fondo naranja en la zona de baja velocidad, mientras que en la zona de alta velocidad se conserva el color del metal. Esto se observa comparando las Figura 71 y Figura 74. Las Figura 70 y Figura 73 muestran la superficie corroída del acero en 2 posiciones de una misma placa, la primera en la coordenada (6,3) y la segunda en la coordenada (14,3) respectivamente. En la Figura 73 se observa una mayor cantidad de producto de corrosión y una mayor cantidad de núcleos de corrosión que en la Figura 70, en la cual se observan 2 sectores con óxidos que corresponden a 2 picados de gran tamaño ubicado debajo de la cubierta de óxido. Se puede observar también que los picados de la Figura 70 no poseen estelas de óxidos de gran longitud debido a que la alta velocidad del flujo impidió que se depositará, mientras que en la Figura 73 se observan 2 estelas de corrosión largas que provienen de 2 núcleos de corrosión de gran tamaño comparado con los núcleos de corrosión del resto de la figura.

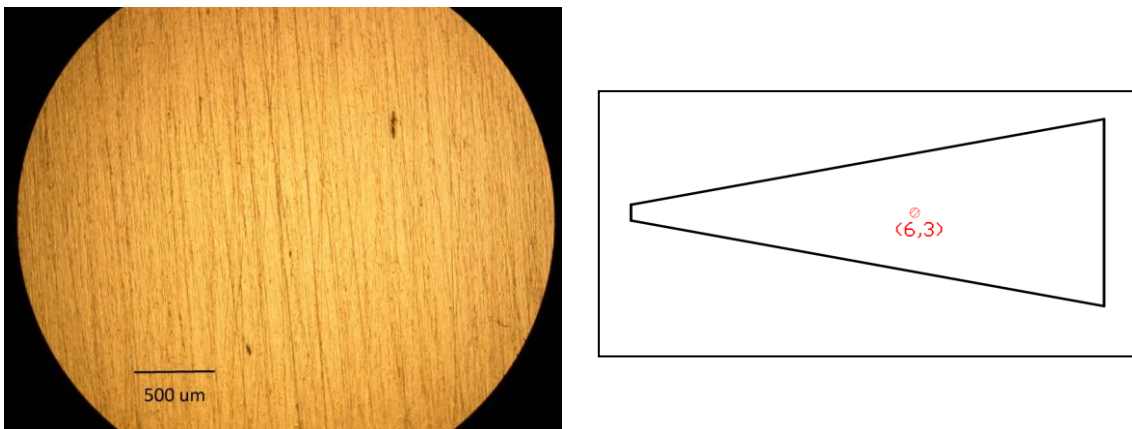


Figura 69. Microfotografía de Placa 16 pulida y sin corroer en las coordenadas (6,3). La figura de la derecha muestra la posición de las coordenadas (6,3) sobre la placa de acero.

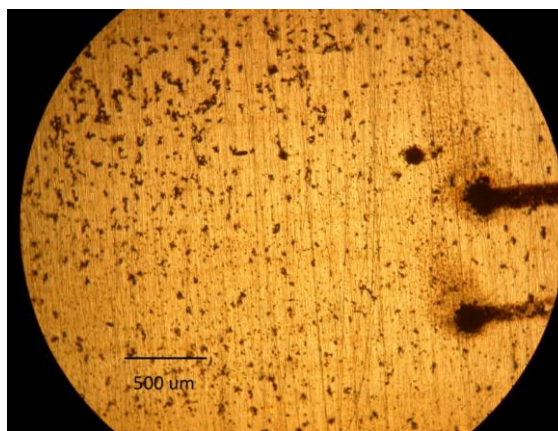


Figura 70. Microfotografía de Placa 16 corroída en las coordenadas (6,3).

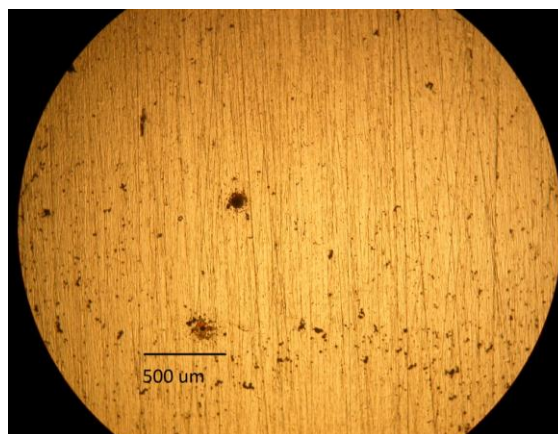


Figura 71. Microfotografía de Placa 16 corroída y pulida con alúmina para extraer el óxido en las coordenadas (6,3).

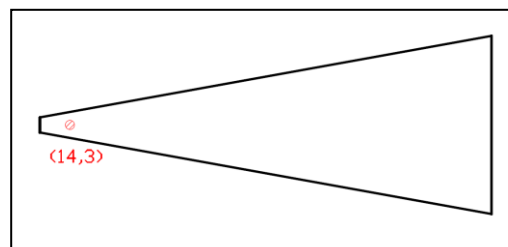
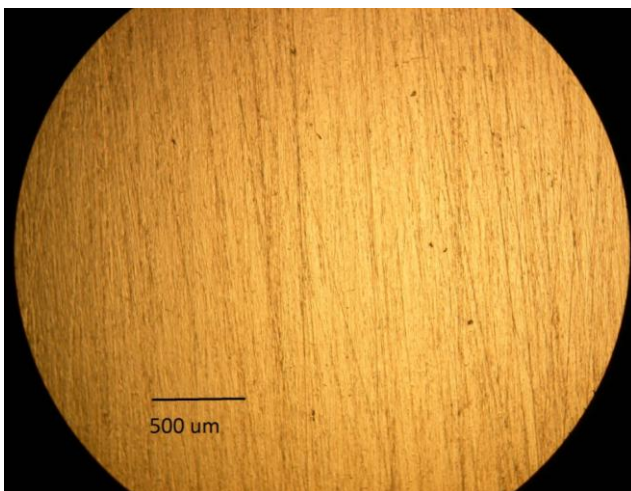


Figura 72. Microfotografía de Placa 16 pulida y sin corroer en las coordenadas (14,3). La figura de la derecha muestra la posición de las coordenadas (14,3) sobre la placa de acero.

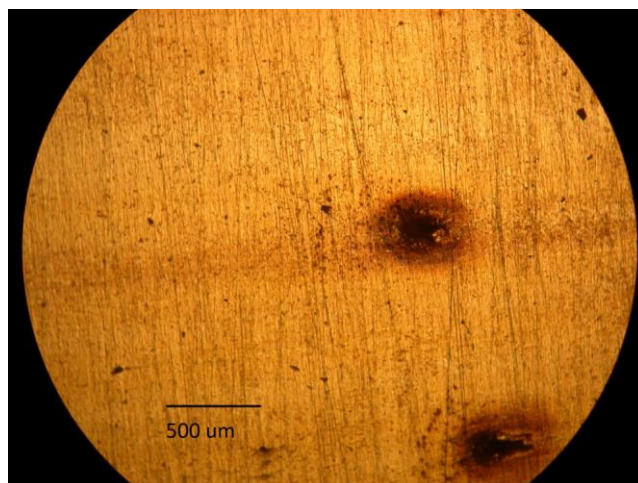


Figura 73. Microfotografía de Placa 16 corroída en las coordenadas (14,3).

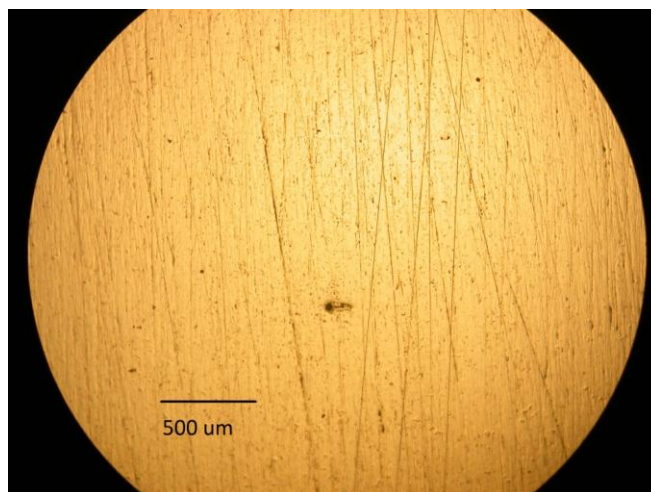


Figura 74. Microfotografía de Placa 16 corroída y pulida con alúmina para extraer el óxido en las coordenadas (14,3).

4.7 Concentración de oxígeno sobre la placa de acero, capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa

El objetivo de este capítulo es obtener expresiones para la concentración de oxígeno en el fluido sobre la placa de acero y estimar la influencia de la velocidad del fluido y la concentración de NaCl. En general los flujos utilizados se encuentran en los régimen de transición y turbulento, por lo tanto los resultados del caso laminar no son válidos, sin embargo en el caso laminar el problema es más simple y las ecuaciones se pueden resolver con mayor exactitud que en el caso turbulento. Por lo tanto el caso laminar sirve de primera aproximación al problema.

Antes de resolver las ecuaciones diferenciales se procede a calcular los números adimensionales presentados en la introducción (ecuaciones (45), (47), (48)) para el rango de valores utilizado en los experimentos.

$$v^* = u_e \in 0,4 - 4,5 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]; D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \in 2,01 \cdot 10^{-9} - 2,8 \cdot 10^{-9} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]; L \in 1 - 20 [\mu\text{m}]$$

$$\left(\frac{v^* L}{D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^0} \right)_{\min} = \frac{0,4 [\text{m/s}] \cdot 1 [\mu\text{m}]}{2,8 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]} = 142,9 > 10^{-2} \quad (72)$$

Por lo tanto la convección no se puede despreciar frente a la difusión en el análisis de los experimentos, al contrario la convección predomina sobre la difusión fuera de los picados y por lo tanto la transferencia de O_2 hacia la superficie depende de la convección. Dentro de los picados v^* corresponde a la velocidad friccional.

$$\left(\frac{n_{\text{Cl}^-} F \phi^0 u_{\text{Cl}^-}^0}{D_{\text{Cl}^-}^0} \right)_{\max} = \frac{1 \cdot 96500 [\text{C/mol}] \cdot 1 [\text{V}] \cdot 7,912 \cdot 10^{-8} [\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}]}{1,093 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]} = 6985434,6 \quad (73)$$

Por lo tanto la migración tiene un mayor efecto que la difusión sobre el movimiento del ion Cl^- . El único término que puede variar significativamente en la fórmula anterior es ϕ^0 . Pero incluso a muy bajas diferencias de potencial el valor del número adimensional sigue siendo grande. El resultado de este análisis es la necesidad de considerar la diferencia de potencial en los picados junto con la convección y despreciar la difusión para la ecuación de Cl^- .

T[°C]	$v[\text{m}^2/\text{s}] \cdot 10^6$	$D_{\text{O}_2}[\text{m}^2/\text{s}]$	$\mu[\text{m}^2/\text{s}] \cdot 10^6$	$u_{\text{H}^+}[\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}]$	$u_{\text{Cl}^-}[\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}]$
20	1,0039	$2,01 \cdot 10^{-9}$	1002		
25	0,8928	$2,41 \cdot 10^{-9}$	890,2	$3,626 \cdot 10^{-7}$	$7,912 \cdot 10^{-8}$
30	0,8006	$2,56 \cdot 10^{-9}$	797,23		
35	0,7233	$2,9 \cdot 10^{-9}$	719,11		

Tabla 8. Propiedades del agua pura. [24][2]

T[°C]	$\mu[\text{Pa} \cdot \text{s}] \cdot 10^6$	$\rho[\text{kg}/\text{m}^3]$	Molaridad	$\nu[\text{m}^2/\text{s}] \cdot 10^6$	$D_{O_2}[\text{m}^2/\text{s}]$
20	1043,2	1018,4	0,494	1,024	$1,93 \cdot 10^{-9}$
25	928,6	1017	0,493	0,913	$2,31 \cdot 10^{-9}$
30	833,3	1015,4	0,492	0,821	$2,45 \cdot 10^{-9}$
35	753,1	1013,5	0,49	0,743	$2,77 \cdot 10^{-9}$

T[°C]	$D_{Cl^-}[\text{m}^2/\text{s}]$
20	$1,093 \cdot 10^{-9}$
25	$1,112 \cdot 10^{-9}$
30	$1,13 \cdot 10^{-9}$
35	$1,149 \cdot 10^{-9}$

Tabla 9. Propiedades de la solución para la $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ molal}$ ($\frac{\text{mol NaCl}}{\text{kg solvente}} = 2,83\% \text{ m/m}$). [25][26]

D_{O_2} para la $[\text{NaCl}] = 0,5 [\text{mol}/\text{kg}]$ se calculó a partir de la ecuación $D_i \mu_i = D_j \mu_j$ para temperatura constante donde D_i, μ_i corresponde a las propiedades de la solución con concentración i de NaCl y D_j, μ_j a las propiedades de la solución con concentración j de NaCl.

Según la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_{Cl^-} = \frac{k_B T}{\zeta_{Cl^-}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} [\text{m}^2 \text{kg}/\text{s}^2 \text{K}]}{3,7 \cdot 10^{-12} [\text{kg}/\text{s}]} T = 3,73 \cdot 10^{-9} T [\text{m}^2/\text{s}] \quad (74)$$

ζ_{Cl^-} : coeficiente de fricción

4.7.1 Caso laminar.

Las ecuaciones de la capa límite para la transferencia de O_2 , sin gradiente de presión son:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (75)$$

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (76)$$

$$v_x \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_{O_2}}{\partial y} = D_{c_{O_2}, H_2O} \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial y^2} \quad (77)$$

Condiciones de borde:

$$v_x(x, 0) = 0; v_y(x, 0) = 0; v_x(x, \infty) = u_e; v_y(x, \infty) = 0 \quad (78)$$

$$c_{O_2}(x, \infty) = c_{O_2, \text{bulk}}; c_{O_2}(0, y) = c_{O_2, \text{bulk}} \quad (79)$$

$$D_{O_2} \frac{dc_{O_2}}{dy}(x, 0) = Kc_{O_2}^m = \text{cte} \quad (80)$$

Para determinar $c_{O_2}(x, y)$ se puede primero obtener el campo de velocidades es decir las funciones $v_x(x, y)$, $v_y(x, y)$, suponiendo que $c_{O_2}(x, y)$ no interfiere en la hidrodinámica. El siguiente cambio de variables permite modificar la forma de las ecuaciones para la conservación de la masa de O_2 (ecuación 77) y la ecuación de Navier-Stokes en la aproximación de la capa límite (ecuación 76):

$$\eta = \frac{y}{\delta(x)} = y \sqrt{\frac{u_e}{\nu x}} \quad (81)$$

$$2f''' + ff'' = 0 \quad (82)$$

$$f(0) = f'(0) = 0; f(\infty) = 1 \quad (83)$$

$$v_x(x, y) = u_e f'(\eta) \quad (84)$$

$$v_y(x, y) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{u_e \nu}{x}} (\eta f' - f) \quad (85)$$

La ecuación (72) se llama ecuación de Blasius y se puede resolver numéricamente.

$$-\left(v_x(x, y) \frac{\delta_c^2}{y} \frac{d\delta_c}{dx} - \frac{\delta_c^3}{y^2} v_y(x, y) \right) \eta^2 \frac{dc_{O_2}}{d\eta} = D_{O_2, H_2O} \frac{d^2 c_{O_2}}{d\eta^2} \quad (86)$$

La ecuación (76) se puede separar en 2 ecuaciones ya que dependen de variables diferentes:

$$v_x(x, y) \frac{\delta_c^2}{y} \frac{d\delta_c}{dx} - \frac{\delta_c^3}{y^2} v_y(x, y) = \text{cte} \cdot D_{O_2, H_2O} \quad (87)$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\eta} = -\text{cte} \cdot \frac{d^2 c_{O_2}}{d\eta^2} \quad (88)$$

A partir de la resolución de la ecuación de Blasius se obtienen expresiones aproximadas para $v_x(x, y)$ y $v_y(x, y)$ en forma de polinomios. Dada la forma de la ecuación (87) para δ_c , se aproximaron las funciones de manera tal de eliminar la dependencia en y de la ecuación, con lo cual la ecuación se transforma en una ecuación diferencial en una variable.

Las “soluciones adecuadas” para la ecuación de Blasius son las siguientes:

$$f(\eta) \cong 0,15 \cdot \eta^2 \quad (89)$$

$$f'(\eta) \cong 0,3 \cdot \eta \quad (90)$$

Los errores de las aproximaciones de la solución de la ecuación de Blasius se pueden observar en la Figura 75.

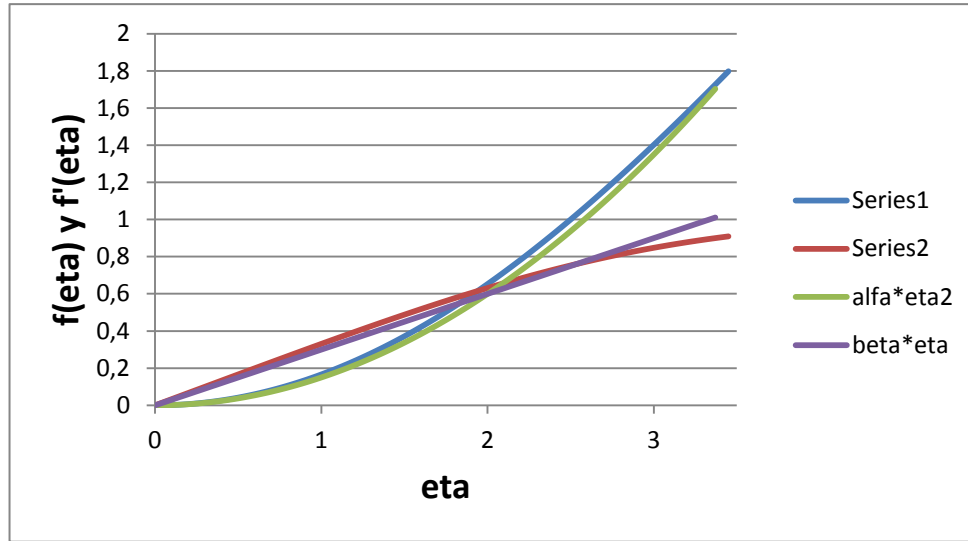


Figura 75. f y f' en el rango de velocidad adimensional 0-0,9 y sus respectivas aproximaciones cuadrática y lineal.

Reemplazando estas funciones en los campos de velocidades se obtiene:

$$v_x(x, y) = 0,3 \cdot u_e \eta \quad (91)$$

$$v_y(x, y) = 0,075 \cdot \sqrt{\frac{u_e \nu}{x}} \eta^2 \quad (92)$$

Las funciones se reemplazan en la ecuación diferencial (87) para δ_c :

$$4x^{-1/2} \delta_c^2 \frac{d\delta_c}{dx} - x^{-3/2} \delta_c^3 = \frac{3D_{O_2, H_2O} \nu^{1/2}}{u_e^{3/2}} \quad (93)$$

La ecuación (93) es una ecuación de Bernoulli, por lo tanto el cambio de variable $z = \delta_c^3$ la transforma en una ecuación diferencial lineal de primer orden no homogénea a coeficientes variables que se integra utilizando un factor integrante.

$$\delta_c(x) = \left(\left(\frac{3D_{O_2, H_2O} \nu^{1/2}}{u_e^{3/2}} \right) x^{3/2} + C_1 x^{3/4} \right)^{1/3} \quad (94)$$

Si $x \gg 1$,

$$\delta_c(x) \cong \left(\frac{3D_{O_2, H_2O} \nu^{1/2}}{u_e^{3/2}} \right)^{1/3} x^{1/2}$$

Notar que $\delta_c(x)$ no depende de la concentración de oxígeno explícitamente, si no que a través de D_{O_2, H_2O} y ν .

En la Figura 76 se puede comparar el espesor de las capas límite hidrodinámica y de concentración en función de la longitud de una placa plana suponiendo que el flujo es laminar. La capa límite hidrodinámica mide entre 0,8[mm] y 1,2[mm], mientras que la capa límite de transferencia de masa mide entre 20[μm] y 50[μm], por lo tanto el espesor de la capa hidrodinámica es aprox. 20 veces mayor que el de la capa límite de concentración. En la Figura 77 se observa el espesor de la capa de límite de transferencia de masa en función de la posición sobre la placa de acero.

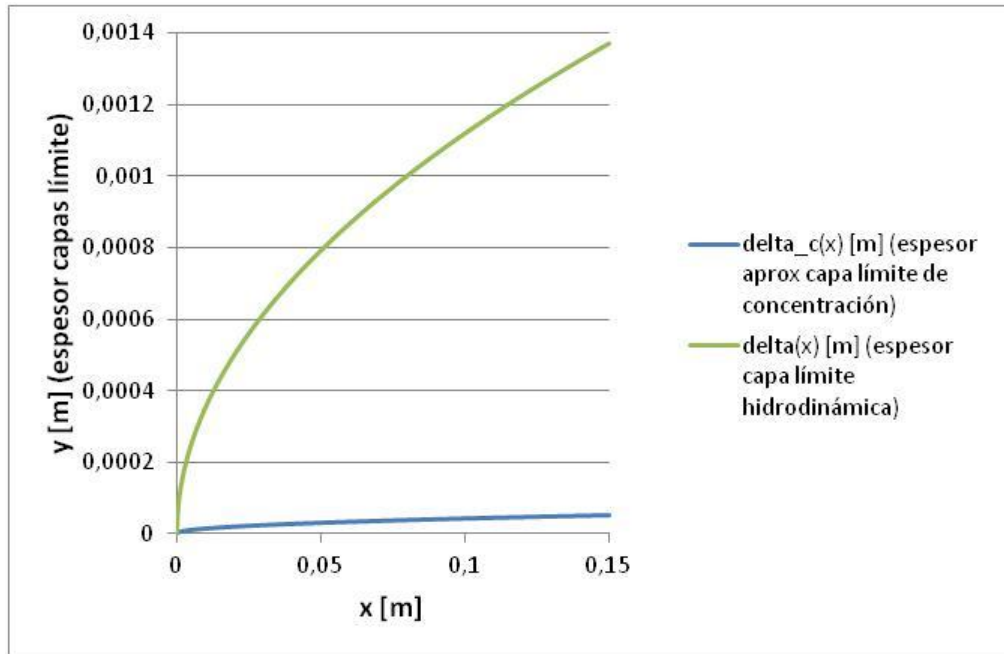


Figura 76. Espesor de capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa o concentración para una placa plana con una velocidad de entrada del fluido de 2 [m/s].

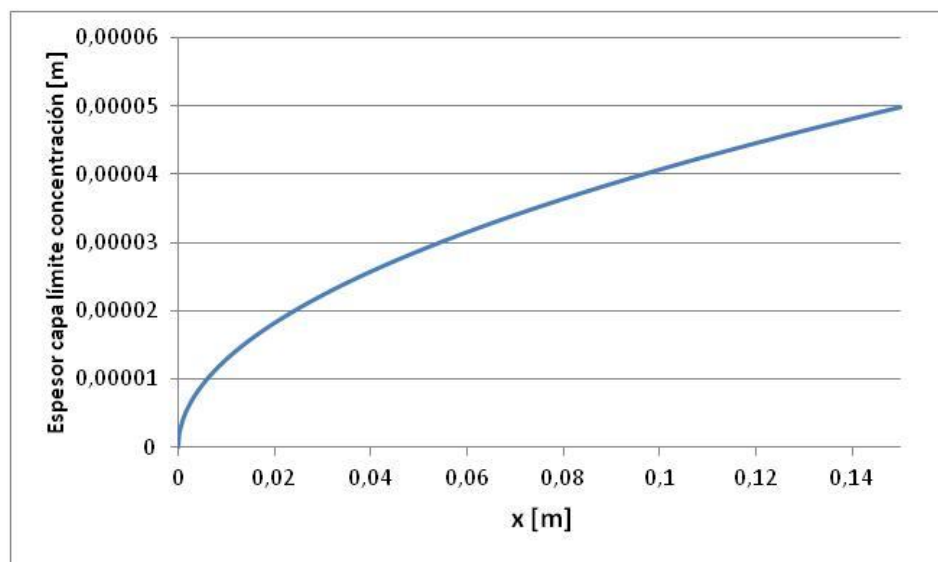


Figura 77. Espesor de la capa de transferencia de masa o concentración para una placa plana con una velocidad de entrada del fluido de 2 [m/s].

El espesor de la capa límite de concentración es aprox. 2 a 5 veces mayor que las rugosidades producidas por el pulido con la lija al agua 1200, por lo cual es posible que la capa límite de concentración se vea afectada por la rugosidad del pulido, no así la capa límite hidrodinámica que es a su vez aprox. 80 a 120 veces mayor que la profundidad de la rugosidades, por lo tanto no es afectada por la rugosidad del pulido.

Para $x \gg 1$, $\delta_c(x)$ se puede simplificar con lo cual se puede calcular un cociente entre los espesores de las capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa:

$$\frac{\delta_c(x)}{\delta(x)} = \frac{1}{5} \left(\frac{3D_{O_2, H_2O}}{v_{H_2O}} \right)^{1/3} \quad (95)$$

$$T = 20^\circ\text{C}; \quad \frac{\delta_c(x)}{\delta(x)} \cong 0,0364 \quad (96)$$

De la ecuación (88) para c_{O_2} se obtiene:

$$c_{O_2}(x, y) = c_{O_2}(0, y) + \left(\frac{Kc_{O_2}^m \cdot \delta(x)}{D_{O_2, H_2O}} \right) \int_{\infty}^{\eta} \exp(-\eta^3) d\eta \quad (97)$$

La función (97) se obtiene integrando la ecuación diferencial (88).

Con respecto a la capa límite hidrodinámica hay que recordar que el flujo sobre la placa de acero se encuentra desarrollado y las capas límite hidrodinámicas de ambas superficies se han engrosado hasta unirse. Por lo tanto el resultado anterior el válido sólo para la capa límite de transferencia de masa, mientras que la curva de la capa límite hidrodinámica sirve de referencia para comparar los valores entre las dos, pero no se aplica a los experimentos realizados.

4.7.2 Caso turbulento

El objetivo de esta sección es calcular el espesor de la capa sublaminaar ($\delta_1(x)$) y la velocidad friccional ($u^*(x)$) en esa capa. Para calcular esto se partió calculando la velocidad en el eje central utilizando el modelo $k - \epsilon$, para luego calcular $Re(x, v)$, el factor de fricción f según la ecuación $f = 0,079Re^{-0,25}$, la que es válida para flujos turbulentos en tubos lisos y $5000 < Re < 100000$. Después se calcula sucesivamente $\tau_0 = \frac{1}{2} \rho f v^2$, $u^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$ y $\delta_1 = 5 \left(\frac{v}{u^*} \right)$.

$v(x)$, $u^*(x)$ y $\delta_1(x)$ se grafican en las Figura 78, Figura 79 y Figura 80 respectivamente, a 4 caudales y a $T = 20^\circ\text{C}$.

La Figura 79 muestra que la velocidad friccional se mantiene aprox. constante dentro del intervalo $0,025 - 0,05 [m/s]$ para un flujo determinado ($4,5-5,5 [l/min]$) hasta los $12 [cm]$, posición sobre la cual la u^* aumenta rápidamente para superar los $0,2 [m/s]$. Para el flujo $10 [l/min]$, u^* vale casi el doble que los demás.

En la Figura 80 se observa que el espesor de la capa sublaminaar es bastante menor al de la capa limite laminar hidrodinámica (ver Figura 76), sin embargo en el análisis del caso laminar se utilizó una velocidad de entrada constante de 2 [m/s], mientras que en el caso turbulento se utilizó la velocidad del eje central del modelo de turbulencia $k - \epsilon$ de COMSOL, la cual varía con la posición. El espesor de la capa sublaminaar disminuye con el aumento del flujo, como ejemplo el espesor máximo pasa de 180 [μm] a 90 [μm] si el flujo aumenta de 4,5 [l/min] a 10 [l/min]. En la mayor parte del eje central el espesor se sitúa entre 60 – 180[μm] para los flujos entre 4,5 – 5,5[l/min], mientras que a 10[l/min] el espesor disminuye al rango 40 – 90 [μm].

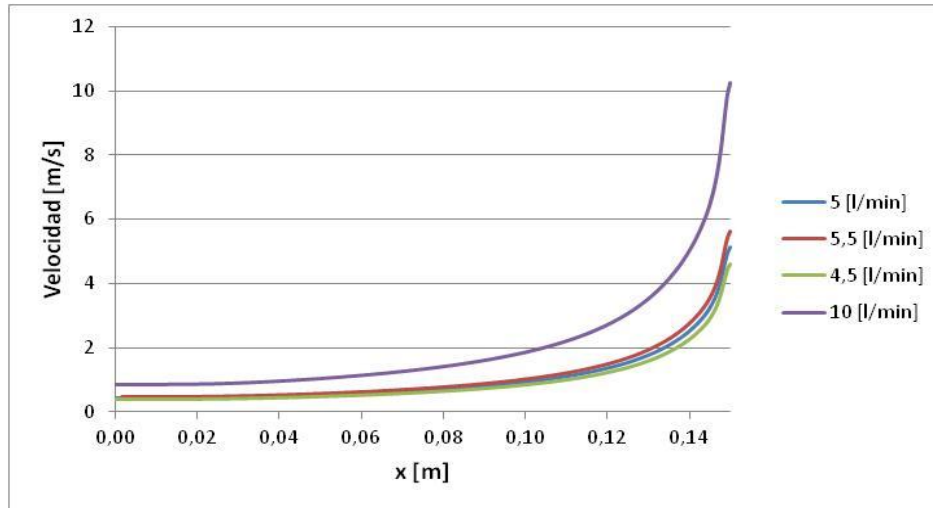


Figura 78. Velocidad eje central en función de la posición en el eje central.

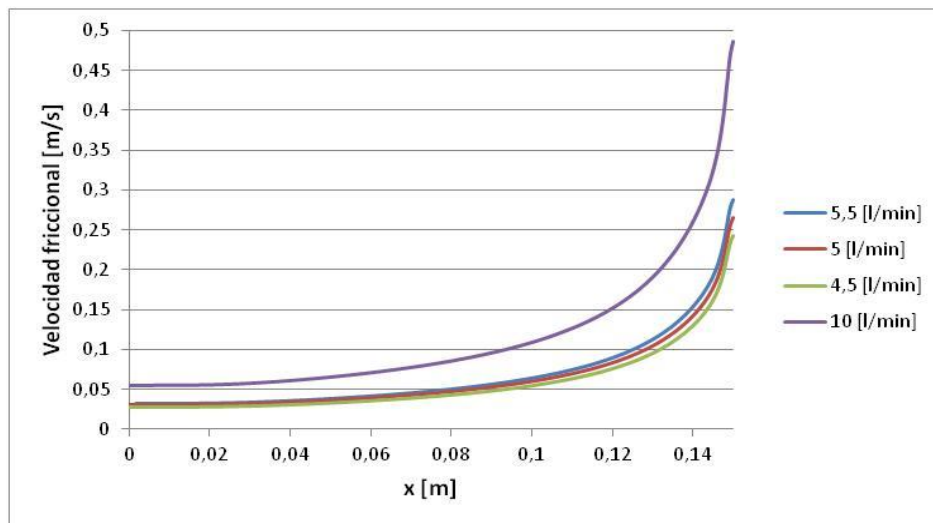


Figura 79. Velocidad friccional en función de la posición en el eje central.

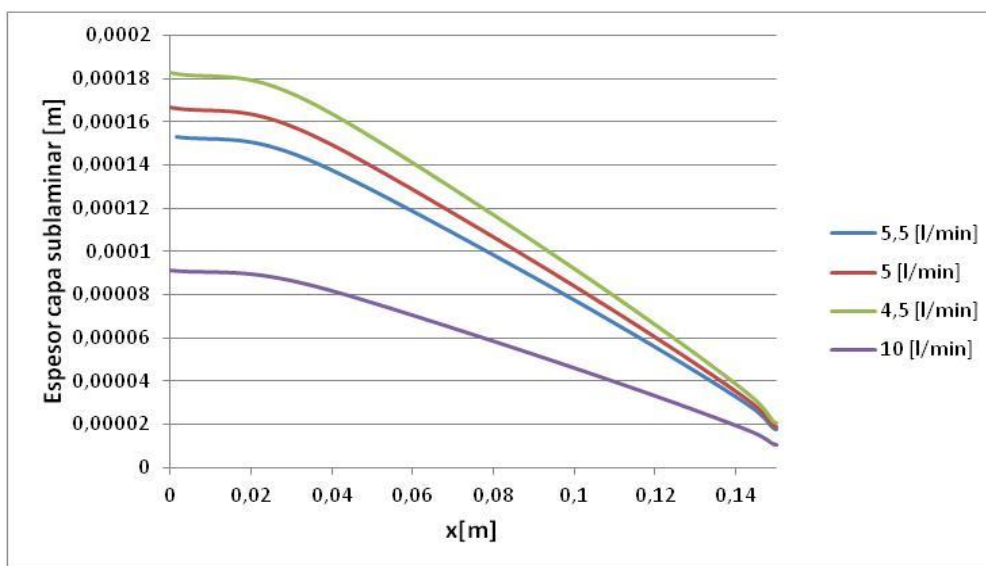
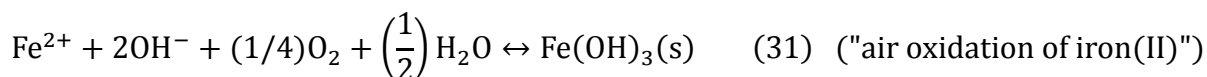


Figura 80. Espesor capa sublaminaar en función de la posición en el eje central.

El espesor de la capa sublaminaar permite clasificar la superficie en hidrodinámicamente rugosa o no, si la rugosidad es mayor o menor que el espesor de la capa sublaminaar, respectivamente. Según este criterio la placa de acero pulida no es hidrodinámicamente rugosa, sin embargo la formación de picados y la acumulación de “rust” la podría volver rugosa.

Para un rango de concentración de NaCl de 0,01-0,1 M, la corrosión disminuye de manera abrupta en un rango acotado de velocidad del fluido que se encuentra entre 1,5-2[m/s]. Las propiedades del fluido y la velocidad crítica permite calcular que el espesor de la capa sublaminaar es menor al rango de 40 – 60[μm].

El análisis de este capítulo permite relacionar la transferencia de oxígeno en la superficie del metal con la formación de óxidos. Sobre la velocidad crítica (~ 2 [m/s]) el espesor de la capa sublaminaar es menor a 70 – 80[μm](ver Figura 80), lo que provoca un aumento de la transferencia de masa entre la superficie y la solución circulante. Esto lleva por consecuencia a un aumento de la transferencia de O_2 y a un aumento del pH, lo que en suma incrementa la velocidad de la reacción (31), acrecentando la velocidad de formación o recuperación de la capa pasiva de óxidos de hierro. Esto se puede comprobar en las ecuaciones (31), (32), (33) y (34), ya que la velocidad de la reacción (31) es proporcional a la concentración de O_2 y OH^- . Una de las reacciones químicas de formación de óxidos y su velocidad de reacción a distinto pH se presenta a continuación, esta reacción provoca un cambio en la valencia del hierro pasando de ion ferroso (Fe^{+2}) a ion férrico (Fe^{+3}). La estabilidad de la capa de óxido se debe en parte a que la solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es menor a la del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ver Figura 17 en el capítulo 1.4.4) lo cual conlleva a la formación de una capa de óxido más estable. Sin embargo la estabilidad depende de otras propiedades como la porosidad, la resistencia mecánica.



$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_0[\text{Fe(II)}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad \text{solución neutra o alcalina} \quad (32)$$

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_1[Fe(II)][O_2][OH^-] \quad 2 < pH < 5 \quad (33)$$

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_1[Fe(II)][O_2] \quad pH < 2 \quad (34)$$

5. Conclusiones

- Se diseñó y fabricó una celda de corrosión que permite medir el número de picados en función de la velocidad del fluido. Se aplicó para la corrosión de acero al carbono en solución salina a concentraciones de NaCl en el rango 0,01 – 01 M.
- Se determinó experimentalmente que la densidad de picados disminuye con el aumento de la velocidad y que existe una velocidad del fluido, llamada velocidad crítica, sobre la cual se inhibe o atenúa la corrosión. Para la mayoría de los ensayos v_{crit} se encuentra en el intervalo 1 – 2 [m/s], es decir para los ensayos donde la concentración de NaCl está en el rango 0,01-0,1 M[NaCl] y un flujo de aproximadamente 5 [l/min]. Para un ensayo a 0,5 M NaCl a un flujo de 10 [l/min] v_{crit} es aproximadamente 2,8 – 3,3 [m/s]. Este último resultado muestra una posible tendencia de crecimiento de v_{crit} en función de [NaCl], sin embargo el número de ensayos, la dispersión de los resultados y el método para determinar la velocidad crítica no permitieron obtener resultados con gran precisión.
- A partir del análisis químico EDS se pudo obtener la densidad de inclusiones en la superficie del acero al carbono y su composición. Según las mediciones, la densidad de picados (30-40 [*picados/mm²*]) es menos o igual a la densidad de inclusiones (36-118 [*inclusiones/mm²*]). Se comprobó que las inclusiones están formadas de una mezcla de Mn, Ca, Al, S, Fe y O, lo que permite suponer la existencia de una mezcla de Al_2O_3 , CaS y MnS , además de óxidos y sulfuros de hierro. Incluso se observó una inclusión con el borde disuelto, la que se trataría de la formación de un picado.
- Se postuló que la causa de la disminución de la densidad de picados a una velocidad del fluido superior a la velocidad crítica es la alta transferencia de oxígeno del bulk a la superficie del metal, la que produce la pasivación del metal ya que las reacciones de formación de óxidos insolubles de ion férrico se aceleran.

6. Sugerencias para estudios posteriores

- Medir la profundidad de los picados en función de la posición o velocidad en las placas para distintas concentraciones de NaCl y en un tiempo determinado de corrosión. Se debe adquirir un instrumento para medir la profundidad.
- Conectar la celda de corrosión fabricada al sensor óptico de oxígeno del profesor Luis Cáceres que se encuentra en la Universidad de Antofagasta, para medir la cinética de corrosión. Sin embargo, antes se deben efectuar mejoras a la celda de corrosión, como las filtraciones y la fijación de la placa de acero a la celda.
- Determinar los lugares donde se inicia la corrosión por picado o grietas, falta efectuar un estudio estadístico de las placas para conocer donde se iniciaron los picados de manera preferencial (inclusiones, bordes de grano, cavidades o grietas, interior de los granos, dislocaciones y otros, aunque es muy difícil distinguir dislocaciones con microscopía óptica) y comparar esto a distintas velocidades. Para esto podría atacarse con nital una placa ya corroída.

7. Referencias

- [1] Dieter Landolt. *Corrosion et chimie des surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2 edition, 2003(Réimpression corrigée).
- [2] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Inc, 1980.
- [3] J.A. Wharton, R.J.K. Wood, *Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel*, *Wear* 256(2004) 525-536. (disponible en ScienceDirect)
- [4] J.R. Galvele, *Tafel's law in pitting corrosion and crevice susceptibility*. *Corrosion Science* 47 (2005) 3053-3067. (Disponible en ScienceDirect)
- [5] Bin Lin, Ronggang Hu, Chenqing Ye, Yan Li, Changjian Lin, *A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes*. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6542-6545. (Disponible en ScienceDirect)
- [6] A.S. Mikhailov, J.R. Scully, J.L. Hudson, Nonequilibrium collective phenomena in the onset of pitting corrosion. *Surface Science* 603 (2009) 1912-1921. (Disponible en ScienceDirect)
- [7] Luis Cáceres, Tomás Vargas, Leandro Herrera, *Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in sodium chloride un-buffered solutions using a superposition model*. *Corrosion Science* 49 (2007) 3168-3184.
- [8] S. M. Sharland and P. W. Tasker, *A mathematical model of crevice and pitting corrosion-I. The physical model*. *Corrosion Science* Vol. 28 No. 6, pp 603-620, 1988.
- [9] G. S. Frankel, *Pitting corrosion*. The Ohio State University, 6 pág.
- [10] Dong Chaofang, LUO Hong, XIAO Kui, SUN Ting, LIU Qian, LI Xiaogang. *Effect of temperature and Cl^- concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel*. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Aug. 2011.
- [11] Walter J. Tobler. *Influence of molybdenum species on pitting corrosion of stainless steels*. A dissertation submitted to Swiss Federal Institute of Technology Zurich for the degree of Doctor of Technical Sciences (2004), 215 páginas.
- [12] Hiroki Tamura, *The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel*. *Corrosion Science* 50 (2008) páginas 1872-1883.
- [13] A. Y. El Etre, M. Abdallah, M. G. Soliman and E. M. Mabrouk. *Inhibition of pitting corrosion of C-steel in NaCl solution by some organic compounds*. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B. Vol. 46* pp 25-31 (2000).
- [14] C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald. *A point defect model for anodic passive films I. Film growth kinetics*. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*. June 1981. Vol. 128, N°6, pp. 1187-1194.

- [15] C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald. *A point defect model for anodic passive films II. Chemical breakdown and pit initiation*. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology. June 1981. Vol. 128, N°6, pp. 1194-1198.
- [16] Mars Guy Fontana. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, 1986 - 556 páginas. Capítulos 9 y 10.
- [17] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry Volume 2*. 2000 Kluger Academic/Plenum Publishers, New York.
- [18] S. M. Sharland. *A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion*. Corrosion Science Vol. 27, N°3, pp. 289-323, 1987.
- [19] Metals Knowledge: clean steel: part two. [en línea: 2 de marzo del 2012]
<<http://news.alibaba.com/article/detail/metalworking/100187871-1-metals-knowledge%253A-clean-steel%253A-part.html>>
- [20] Nisha Cyril and Ali Fatemi, Bob Cryderman. *Effect of sulfur level and anisotropy of sulfides inclusions on tensile, impact and fatigue properties of SAE 4140 steel*. Paper 2008-01-0434. 2008 SAE international.
- [21] A. Valor, F. Caleyó, L. Alfonso, D. Rivas, J. M. Hallen. *Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits*. Corrosion Science 49 (2007) pp. 559-579.
- [22] Yuantai Ma, Ying Li, Fuhui Wang. *The effect of β - FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment*. Materials Chemistry and Physics 112 (2008) pp. 844-852.
- [23] D. C. Silverman. *Dimensionless groups in the modeling and prediction of corrosion processes*. National Association of Corrosion Engineers, Vol. 14, N°12, December 1985, pp. 679-687.
- [24] Joseph Kestin, Mordechai Sokolov and William A. Wakeham. *Viscosity of liquid water in the Range -8°C to 150°C*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 7, No. 3, 1978.
- [25] SALT INSTITUTE. Physical properties: Density of sodium chloride [en línea]
<<http://www.saltinstitute.org/About-salt/Physical-properties>> [consulta: 19 de abril del 2012].
- [26] Joseph Kestin, H. Ezzat Khalifa and Robert J. Correia. *Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150 °C and the pressure range 0,1-35 MPa*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 10, No 1, 1981.
- [27] J. Marangozis, O. Trass and A.I. Johnson. *Mass transfer in turbulent flow with and without chemical reaction*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, October, 1963.
- [28] Marcel Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of corrosion engineers, 1974.

- [29] SUBSTECH. Substances and technologies: pitting corrosion [en línea]
<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion> [consulta: 5 de mayo del 2012].
- [30] Yuantai Ma, Ying Li, Fuhui Wang. *The effect of $\beta - FeOOH$ on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment*. Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 844-852.
- [31] J.N. Newman. *Marine Hydrodynamics*. Página 93. 1977 MIT Press, 387 páginas.
- [32] William D. Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté S.A. 1996, 804 páginas.
- [33] WebCorr Corrosion Consulting Services. Different types of corrosion: Recognition, mechanisms and prevention [en línea]
http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm [consulta: 7 de junio del 2012].
- [34] J. E. I. METALLURGICAL, INC. Hurricane surge corrosión failure analysis [en línea]
<http://www.metallurgist.com/html/corrosion.htm> [consulta: 7 de junio del 2012].
- [35] Forensic Services. Corrosion: Forensic Services Newsletter, July 2006[en línea]
<http://www.forensic.cc/non-fire/machinery-breakdown/mechanical-&-material/corrosion>
[consulta: 7 de junio del 2012].
- [36] Hermann Schlichting. *Boundary Layer Theory*. Seventh Edition, McGraw-Hill Book Company, 1979, 817 páginas.
- [37] Peter G. Baines Sharan J. Majumdar and Humio Mitsudera. *The mechanics of the Tollmien-Schlichting wave*, J. Fluid Mech. (1996), vol. 312, pp. 107-124.
- [38] Metalografía y microestructuras[en línea]
<http://metalografiaymicroestructuras.blogspot.com/> [consulta: 16 de junio del 2012]
- [39] M. H. Moayed, R. C. Newman. *Evolution of current transients and morphology of metaestable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature*. Corrosion Science 48 (2006) 1004-1018.
- [40] T. Vargas, L. Cifuentes, P. Oyarzún. Proyecto Fondecyt N° 1090733. Informe final 2011.

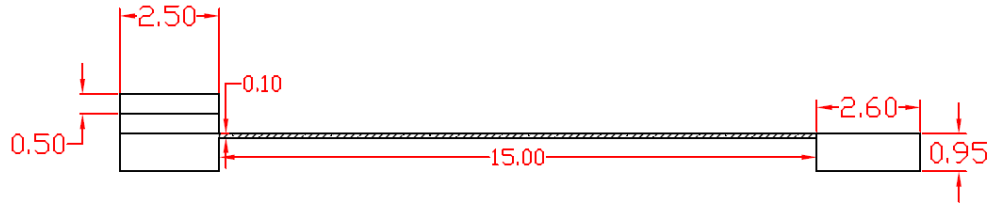
Links

- LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO SEM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE.
Más información en: <http://servicios.fis.puc.cl/sem/index.html>

- IMAGEJ
Image processing and analysis in Java
Más información en: <http://rsbweb.nih.gov/ij/> [en línea: 2 de marzo del 2012]

- COMSOL Multiphysics, chemical engineering module: $k - \varepsilon$ turbulence model e Incompresible Navier Stokes. Utilizado en el departamento de Ingeniería mecánica de la FCFM de la Universidad de Chile.

Bloque inferior

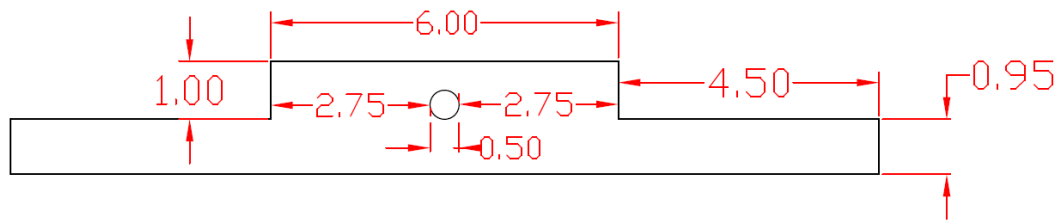


Todas las cotas en [cm]

Zona achurada corresponde a placa de acero al carbono de 0,1 cm de espesor

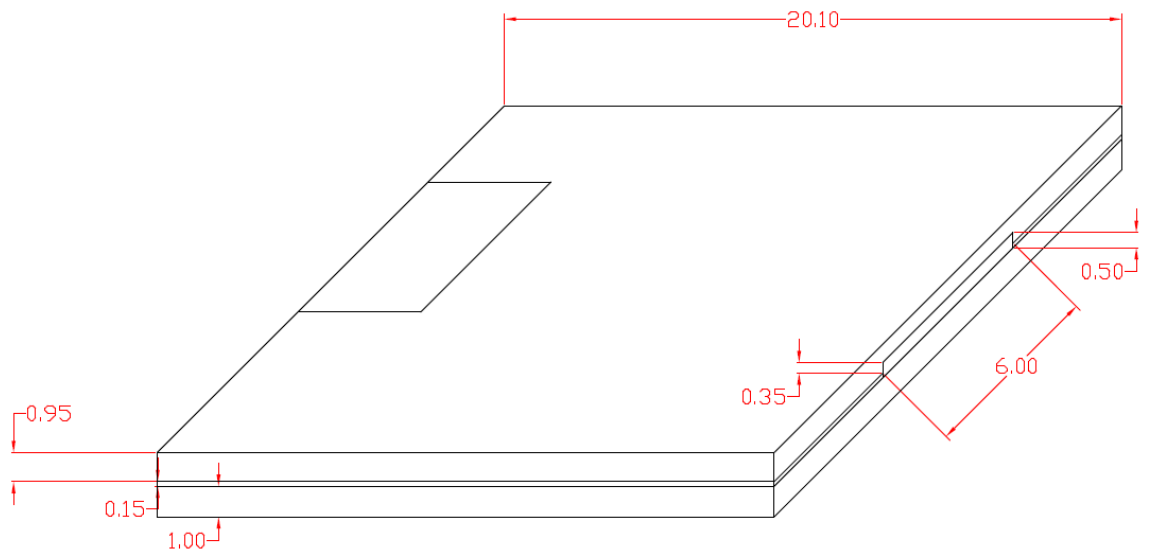
Figura 83. Vista lateral corte eje central del bloque inferior.

Bloque inferior



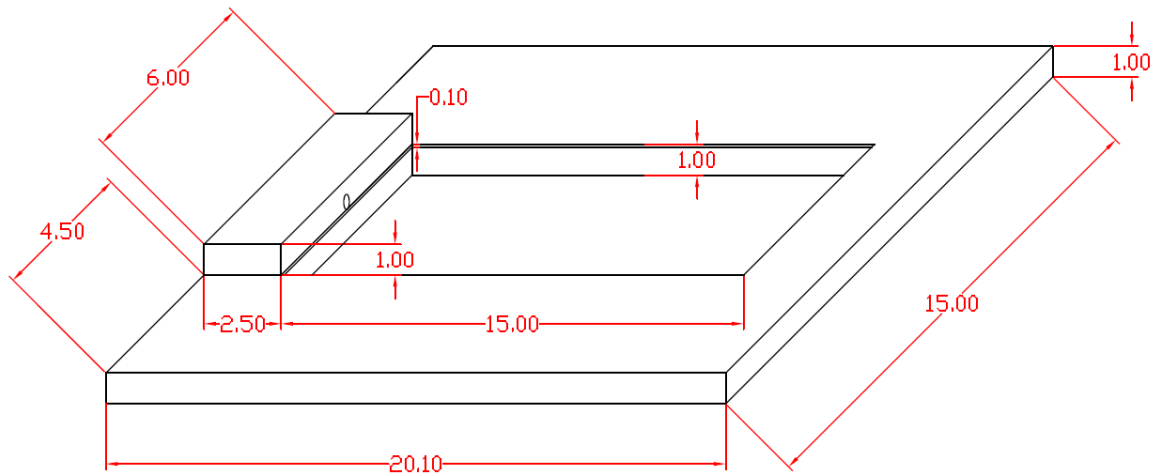
Todas las cotas en [cm]

Figura 84. Vista lateral del borde delantero del bloque inferior de la celda.



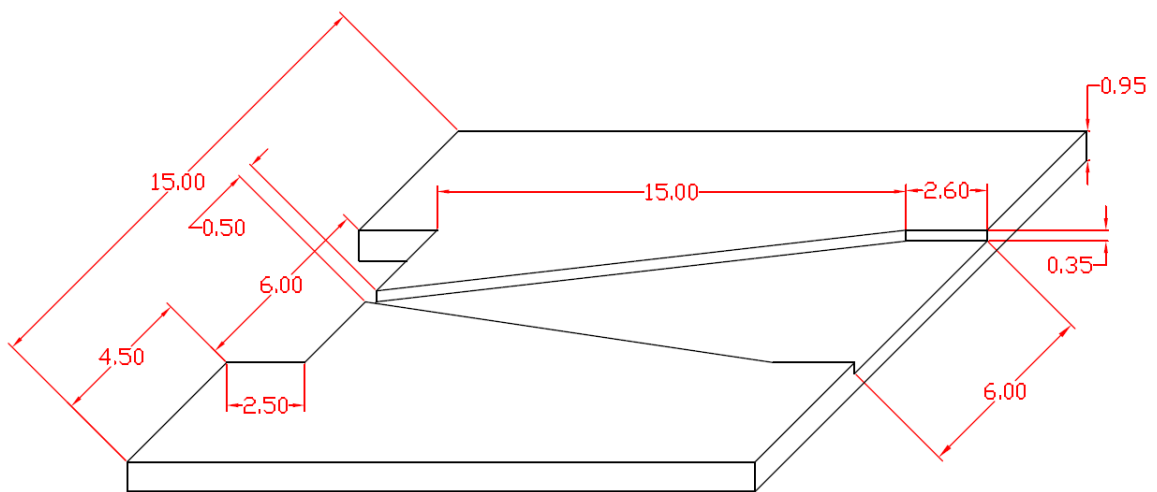
Todas las medidas en [cm]

Figura 85. Vista superior en 3D de los bloques superior, inferior y la empaquetadura de goma que se ubica entre los 2 bloques. No se muestran las placas laterales colocadas para evitar las fugas de agua, ni las perforaciones donde se colocan los tornillos.



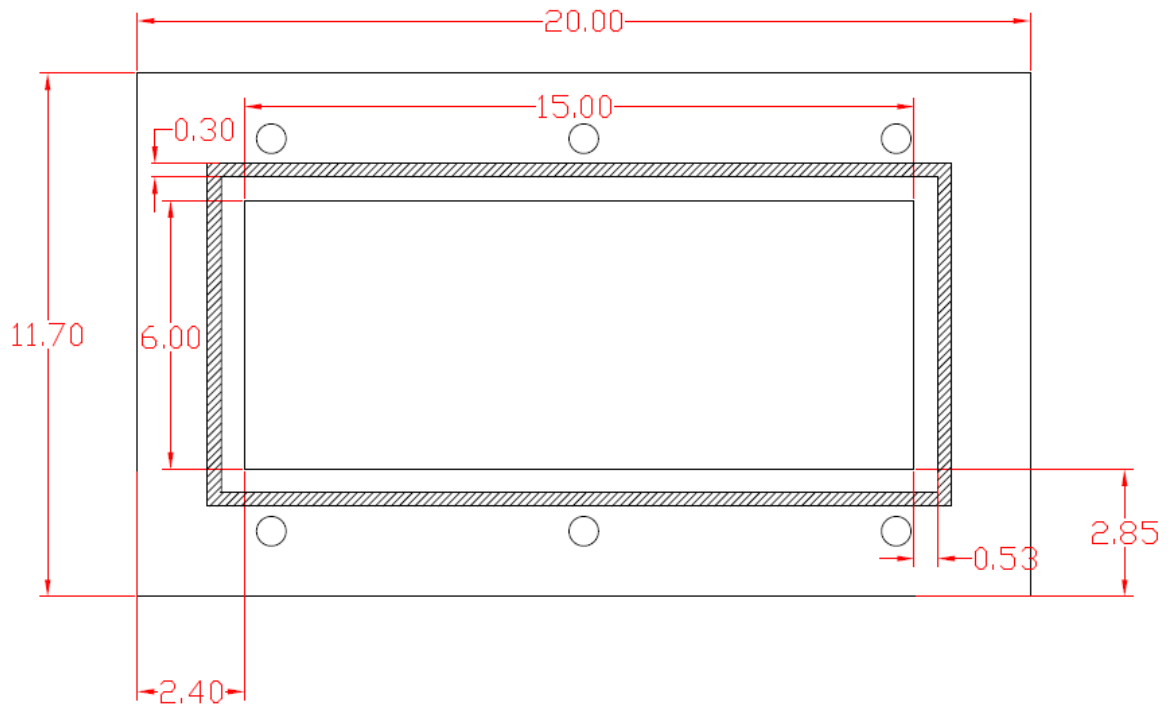
Todas las medidas en [cm]

Figura 86. Vista 3D del bloque inferior donde se aprecia el corte interior donde se instala la tapa con la placa de acero de 1[mm] de espesor.



Todas las medidas en [cm]

Figura 87. Vista 3D del bloque superior donde se aprecia el sector triangular fresado.



Todas las cotas en [cm]

Figura 88. Vista inferior tapa. La zona achurada corresponde a la zanja donde se ubica el o'ring. Sobre el rectángulo central se adhiere la placa de acero.

8.2 Anexo B: Tablas de los gráficos

8.2.1 Número de núcleos de corrosión por franja.

Placa 13:

Sección [cm]/Área de la sección[cm^2]	Número de núcleos de corrosión	Densidad de núcleos de corrosión [n°/cm^2]	Número de picados(pulido con alúmina)	Densidad de picados [n°/cm^2]
0-3/2.85	17	5.96		
3-6/5.55	26	4.68		
6-9/8.25	75	9.09		
9-12/10.95	129	11.78		
12-15/11.79	164	13.91		

Placa 14:

Sección [cm]/Área de la sección[cm^2]	Número de núcleos de corrosión	Densidad de núcleos de corrosión [n°/cm^2]	Número de picados(pulido con alúmina)	Densidad de picados [n°/cm^2]
0-3/2.85	12	4.21		
3-6/5.55	72	12.97		
6-9/8.25	170	20.61		
9-12/10.95	190	17.35		
12-15/11.79	210	17.81		

Placa 16:

Sección [cm]/Área de la sección[cm^2]	Número de núcleos de corrosión	Densidad de núcleos de corrosión [n°/cm^2]	Número de picados(pulido con alúmina)/Área	Densidad de picados [n°/cm^2]
0-3/2.85	40	14.04	81(9)/28.93 mm^2	280(31)
3-6/5.55	74	13.33	468(8)/43.39 mm^2	1079(18)
6-9/8.25	90	10.91	882(14)/43.39 mm^2	2032(32)
9-12/10.95	69	6.3	1043(16)/43.39 mm^2	2404(37)
12-15/11.79	146	12.38	1212(19)/43.39 mm^2	2793(44)

Placa 17:

Sección [cm]/Área de la sección[cm ²]	Número de núcleos de corrosión	Densidad de núcleos de corrosión [n°/cm ²]	Número de picados(pulido con alúmina)	Densidad de picados [n°/cm ²]
0-3/2.85	8	2.8	148(8)/28.93 mm ²	512(28)
3-6/5.55	71	12.79	1270(24)/43.39mm ²	2927(55)
6-9/8.25	114	13.82	1646(23)/43.39mm ²	3794(53)
9-12/10.95	142	12.97	1575(12)/43.39mm ²	3630(28)
12-15/11.79	139	11.79	1470(23)/43.39mm ²	3388(53)

Placa 16:

Sección [cm]/Área de la sección[cm ²]	Número de picados(pulido con alúmina)*	Densidad de picados [n°/cm ²]
0-3/2.85	3(2)+9(2)+6(3)+63(2) /28.93 mm ²	280(31)
3-6/5.55	1(1)+184(1)+5(0)+25(0)+243(4)+10(2)/43.39mm ²	1079(18)
6-9/8.25	276(0)+119(4)+81(1)+215(3)+109(4)+82(2)/43.39mm ²	2032(32)
9-12/10.95	209(3)+178(6)+189(2)+152(2)+103(2)+212(1)/43.39mm ²	2404(37)
12-15/11.79	188(0)+272(2)+260(3)+117(5)+117(5)+258(4)/43.39mm ²	2793(44)

*número total de puntos negros (picados de gran tamaño).

8.2.2 N° núcleos de corrosión en función del tiempo

Tiempo[min]	Placa 14	Placa 16	Placa 17
30	143	26	32
35	183	38	37
40	218	53	54
45	268	80	66
50	310	90	95
55	329	130	118
60	375	145	120
65	386	150	140
70	396	164	162
75	408	176	171
80	416	185	176
85	448	192	186
90	502	198	188

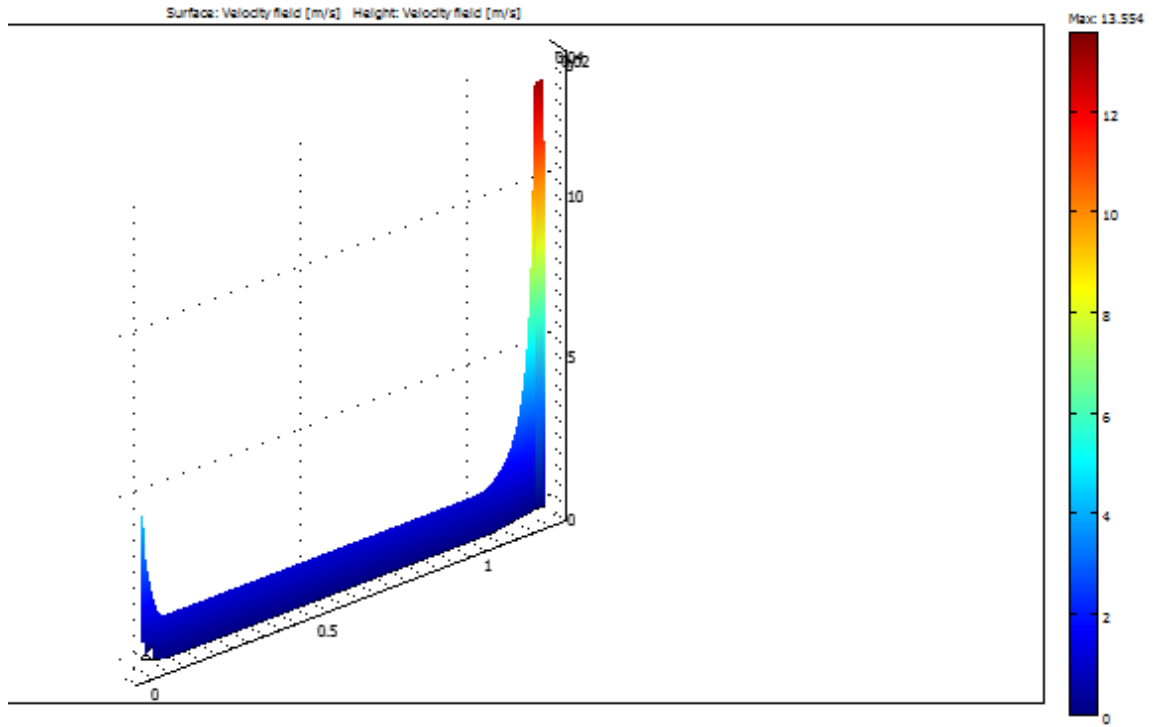
Resumen experimentos

Número Placa	Concentración NaCl [M]	Fecha	Flujo [l/min]	Temperatura solución [°C]	Duración [horas:minutos]
1	0.01	6/10/2011	10	-	
2	0.01	13/10/2011	10	24	2:00
3	0.05	2/11/2011	10	29	4:00
4	0.05	23/11/2011	10	28	4:15
5	0.05	25/11/2011	4.53	30	1:35
6	0.05	9/12/2011	4.86	32	1:30
7	0.5	8/2/2012	10	34	1:30
8	0.1	23/12/2011	4.5	31	1:30
9	-	-	-	-	-
10	-		-	-	-
11	0.01	24/1/2012	4.8	32	1:30
12	-	8/2/2012	-	-	-
13	0.03	24/1/2012	4.8	34	1:30
14	0.08	26/1/2012	5.54	32	1:30
15	0.1	10/1/2012	9.6	33	2:00
16	0.01	6/2/2012	5.2	32	1:30
17	0.1	6/2/2012	5,4	30	1:30
1020	0.05	7/2/2012	5	35	1:30

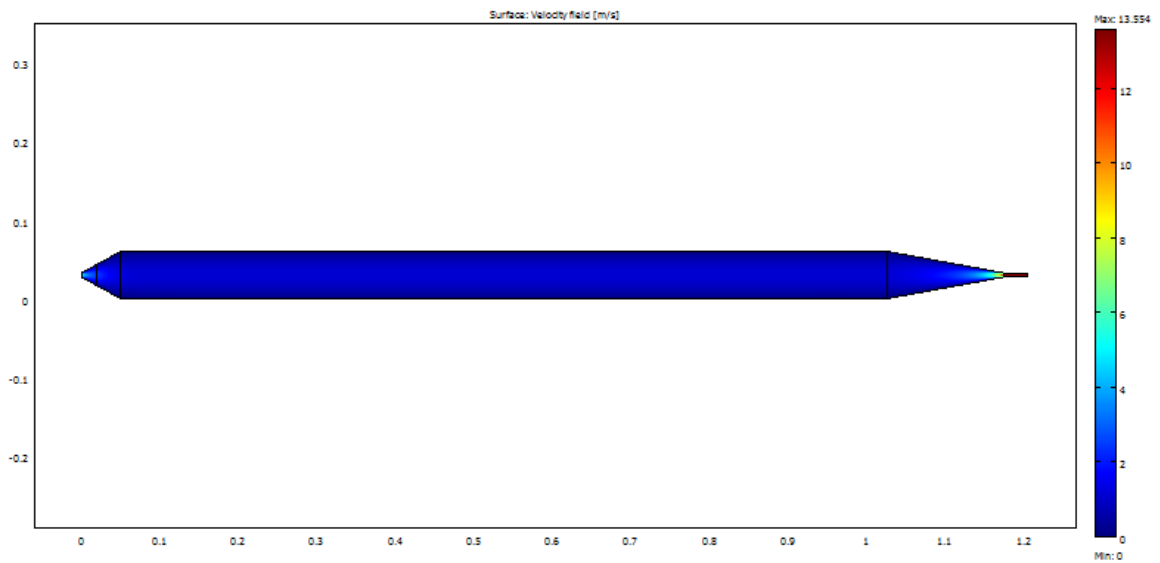
Placa 10: pulida, pero sin corroer.

Placa 12: original, sin pulir y sin corroer.

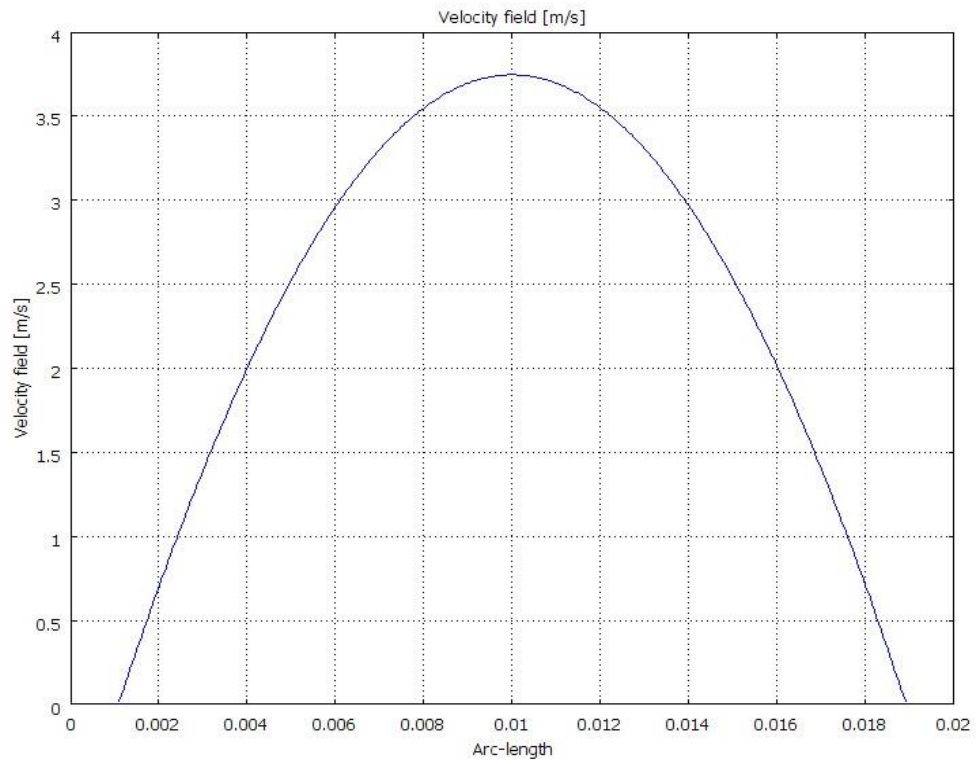
8.3 Anexo C: Gráficos simulación COMSOL 2D



(a)



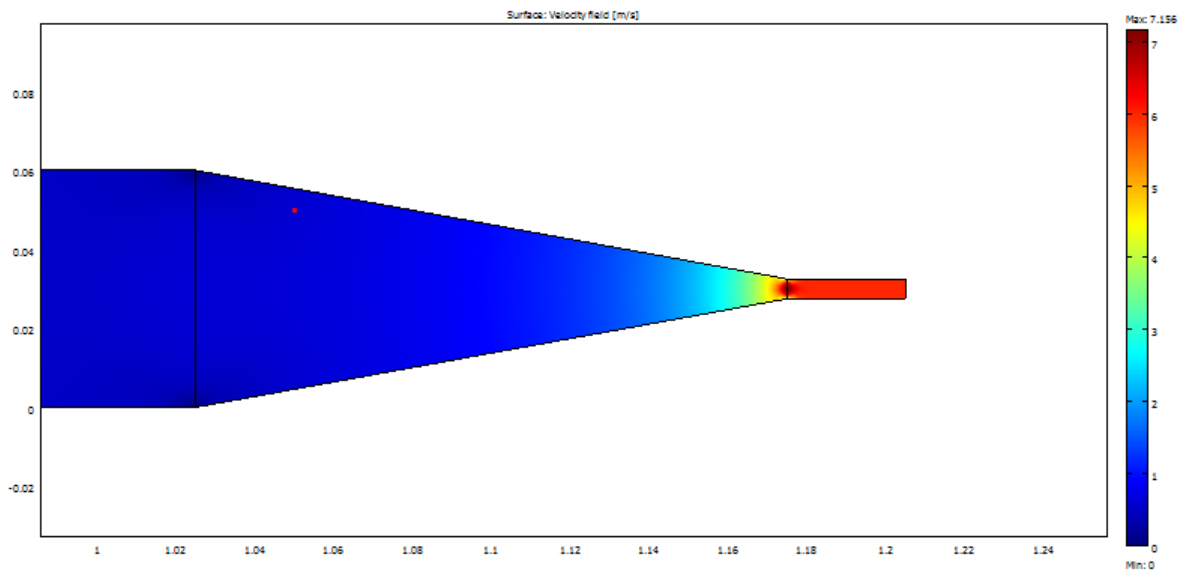
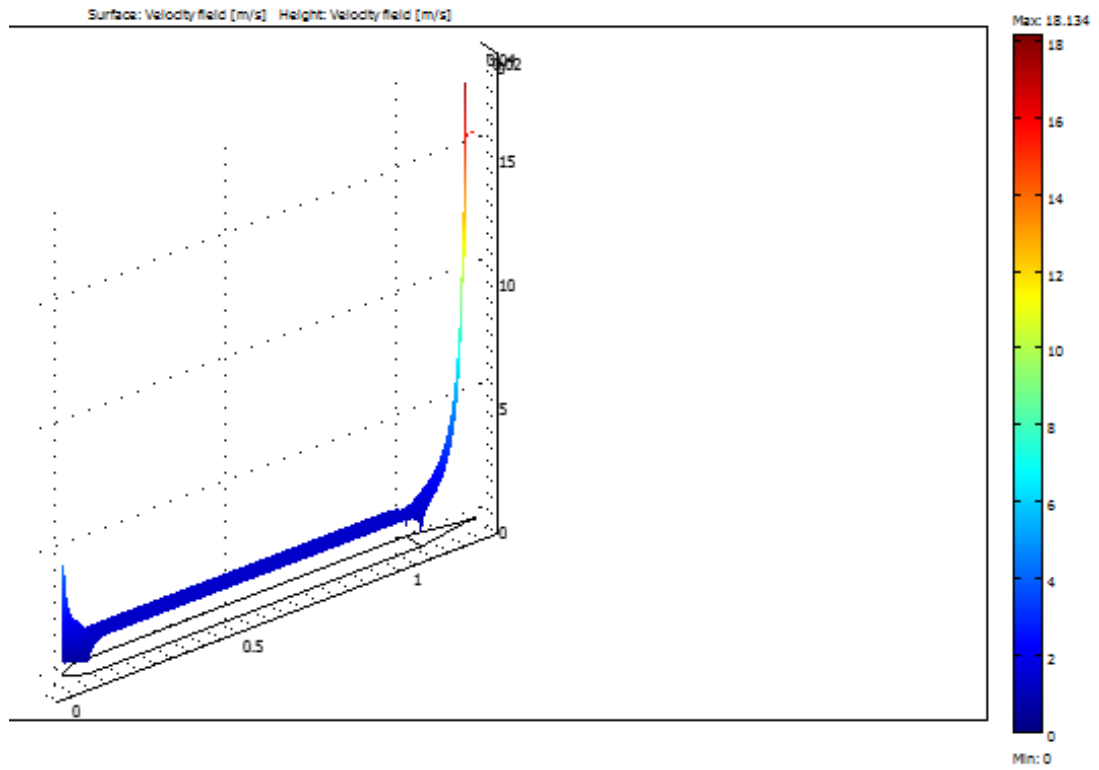
(b)



(c)

Figura 89. Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de $5 [l/min]$ en flujo laminar: (a) gráfico en 3D de las velocidades en función de la posición; (b) gráfico 2D de la velocidad en función de la corrosión; (c) gráfico de la velocidad en función de la posición para un corte transversal;

Modelo de turbulencia $k - \varepsilon$.



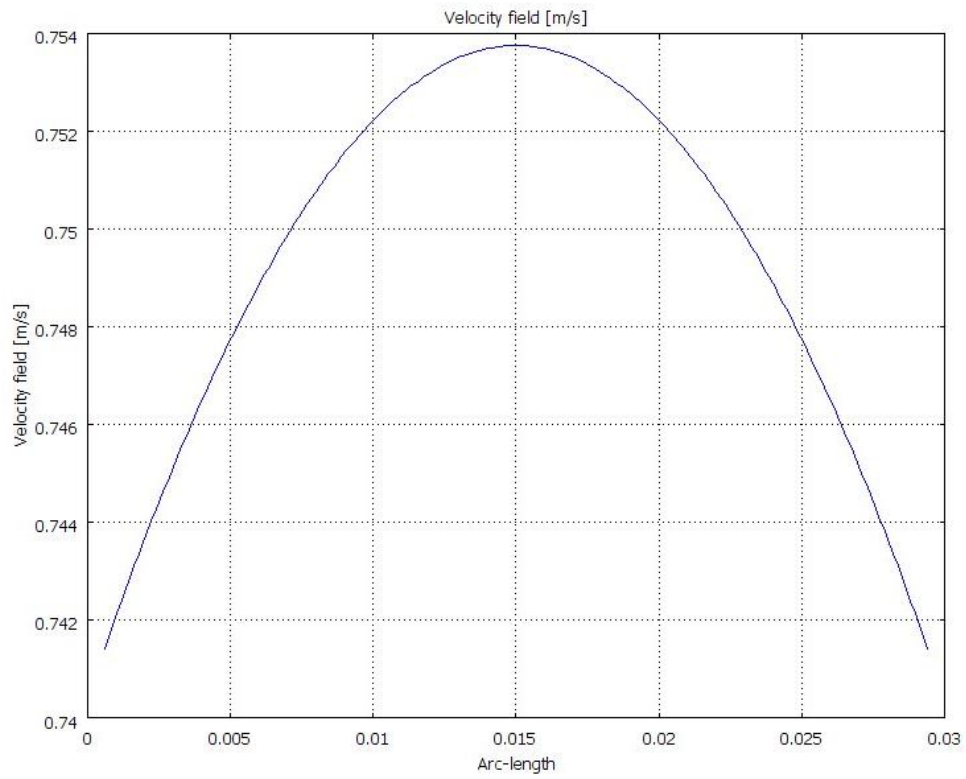


Figura 90 . Simulación en COMSOL del campo de velocidad sobre la celda de corrosión para un caudal de $5[l/min]$ utilizando el modelo de turbulencia $k - \varepsilon$ standard: (a) gráfico en 3D de las velocidades (en [m/s]) en función de la posición; (b) gráfico 2D de la velocidad en función de la corrosión; (c) gráfico de la velocidad en función de la posición para un corte transversal.

8.4 Nomenclatura

$i_0 = nFAk^0C_O^*e^{-\alpha n f(E_{eq}-E^0')}$: corriente de intercambio, es la corriente circulante a $\eta = 0$

k^0 : constante cinética estándar

C_O^*, C_R^* : Concentración del oxidante y el reductor en el bulk de la solución.

$C_O(0, t), C_R(0, t)$: concentración del oxidante y el reductor en la superficie en función de t.

$\eta = E - E_{eq}$: sobrepotencial.

E_{eq} : potencial de equilibrio, a este potencial la corriente total es nula, entonces $i_c = i_a$

i_c, i_a : corrientes catódica y anódica; $f = \frac{F}{RT}$; F: constante de Faraday

α : coeficiente de transferencia, mide la simetría de la barrera energética del c. a.

n_k : electrones intercambiados en la reacción k

A: área superficial

$I_{c,k}, I_{a,k}$: corrientes catódica y anódica

$E_P (= V_C)$: potencial de picado

E_R : potencial de repasivación

E_{corr} : potencial de corrosión

L: espesor del film pasivo

$\Gamma_i = \frac{c_i}{c_i^0}$: Concentración adimensional

$D'_i = \frac{D_i}{D_i^0}$: difusividad adimensional

$\xi = \frac{z}{L}$: dimensión adimensional

$v' = \frac{v}{v_0}$ o $v' = \frac{v}{v^*}$: velocidad adimensional

$u'_i = \frac{u_i}{u_i^0}$: movilidad adimensional

$\Phi = \frac{\phi}{\phi_0}$: diferencia de potencial adimensional

$t' = \frac{D_i^0 t}{L^2}$: tiempo adimensional

$f(C)$: función que representa la dependencia de la vel. de reacción con la concentración.

c_i^0 : concentración de saturación u otra adecuada.

L : profundidad de la cavidad

v_0 : velocidad del flujo externo o libre.

$v^* = \sqrt{\tau/\rho}$: velocidad friccional o cercana a la pared. (78)

D_i^0 : difusividad de la sustancia en estado puro o standard.

u_i^0 : movilidad de la sustancia pura.

ϕ_0 : máxima diferencia de potencial entre la superficie externa y la base de la cavidad.

$u_i = \frac{D_i}{RT}$ para soluciones diluidas; movilidad del ion i

$\tau = \frac{1}{2} f \rho u_e^2$; (79)

f : factor de fricción adimensional.

$Sc = \frac{v}{D}$: número de Schmidt (81)

$Sh = \frac{Kd}{D}$: número de Sherwood (82)

$y^+ = \frac{y \cdot v^*}{v}$: coordenada y adimensional

$u^+ = \frac{u}{v^*}$: velocidad adimensional

δ_i : espesor capa sublaminar

μ : viscosidad dinámica

ν : viscosidad cinemática

D_i : difusividad del ion i

L_e : largo de entrada