

Análisis electroquímico y cinético de la corrosión de un acero 1.25Cr–0.5Mo en medio ácido

Nilthon Zavaleta-Gutierrez, Dr.¹, Federico Braulio Briceño-Roldan, MSc.², Juan Carrasco-Muñoz, Ing.³, Joel Sandoval-Ochoa, Ing.⁴, Luis Alvarado-Loyola, Dr.⁵, Norberto Ñique-Gutierrez, Dr.⁶

^{1,2,3,5}Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nzavaleta@unitru.edu.pe, fbriceno@unitru.edu.pe, jdiego965c@gmail.com, lalvarado@unitru.edu.pe

^{4,6}Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, joelingmatunt@gmail.com, nnique@unitru.edu.pe

Resumen– En este trabajo se evalúa el comportamiento corrosivo, desde una perspectiva electroquímica y cinética, de un acero 1.25Cr–0.5Mo en solución de HCl 0.5 M bajo condiciones controladas de temperatura y agitación, representativas de escenarios de limpieza ácida industrial. Se emplearon las técnicas de polarización potenciodinámica (PDP), resistencia a la polarización lineal (LPR), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM), a 25, 45 y 65 °C, y a 25 °C con agitación de 350 y 700 rpm, realizando mediciones por triplicado. En todas las condiciones se observó un régimen de disolución activa sin pasividad. La velocidad de corrosión se incrementó significativamente con la temperatura, alcanzando aproximadamente 13–15 mm·año⁻¹ a 65 °C, frente a ~1.15–1.23 mm·año⁻¹ a 25 °C en condición estática. La agitación aceleró la corrosión a 25 °C desde ~1.2 mm·año⁻¹ (0 rpm) hasta ~3.5–3.7 mm·año⁻¹ (350 rpm) y ~5.6–5.8 mm·año⁻¹ (700 rpm), evidenciando el efecto hidrodinámico sobre el transporte de masa y la renovación de la interfase. Los diagramas de EIS presentaron un único arco capacitivo deprimido, compatible con control por transferencia de carga, con disminución de R_a y aumento de C_m al incrementar temperatura y agitación. Las velocidades de corrosión obtenidas por PDP, LPR, EIS y EFM mostraron buena concordancia. El análisis de Arrhenius arrojó energías de activación aparentes del orden de 50–52 kJ·mol⁻¹ ($R^2 \approx 0.99$ –0.999), confirmando un régimen cinético consistente. Los resultados cuantifican el impacto crítico de la temperatura y las condiciones de flujo en la pérdida de metal de aceros Cr–Mo en ambientes clorhídricos.

Palabras clave– acero 1.25Cr–0.5Mo; ácido clorhídrico; corrosión electroquímica; EIS; cinética de Arrhenius

I. INTRODUCCIÓN

Los aceros de baja aleación al cromo–molibdeno son ampliamente utilizados en componentes críticos de centrales termoeléctricas, particularmente en tubos de calderas, sobrecalentadores y recalentadores que operan a temperaturas elevadas. Entre estos materiales, el acero 1.25Cr–0.5Mo ha sido empleado de manera extensiva debido a su adecuada resistencia mecánica a alta temperatura, buena resistencia al creep y estabilidad microestructural hasta aproximadamente 600°C [1]. En países como el Perú, el crecimiento sostenido del sector energético y la expansión de centrales termoeléctricas a gas natural han incrementado significativamente el uso de este tipo de aceros en sistemas de generación de vapor.

Durante la operación de las calderas, las superficies internas de los tubos están en contacto permanente con agua de alimentación que, aun bajo estrictos controles de calidad, contiene sólidos disueltos. Estos sólidos se depositan progresivamente formando incrustaciones compuestas principalmente por óxidos de hierro, tales como magnetita y hematita, así como otros compuestos inorgánicos transportados por el ciclo agua–vapor [2]. La presencia de estos depósitos reduce la transferencia de calor, incrementa la temperatura de la pared del tubo y puede conducir a fallas prematuras por sobrecalentamiento o creep [3,4].

Con el fin de restaurar la eficiencia térmica y prevenir daños estructurales, las calderas industriales requieren limpiezas periódicas, siendo la limpieza química uno de los métodos más utilizados debido a su capacidad para remover incrustaciones en sistemas complejos de tuberías (Moniz, 2003). Dentro de los agentes empleados, el ácido clorhídrico es uno de los solventes más comunes debido a su alta efectividad y bajo costo, utilizándose típicamente en concentraciones moderadas y temperaturas elevadas, generalmente en presencia de inhibidores de corrosión [5]. Sin embargo, incluso en condiciones controladas, la etapa ácida representa un riesgo significativo de pérdida de metal, particularmente en aceros de baja aleación como el 1.25Cr–0.5Mo.

Desde el punto de vista electroquímico, la corrosión de aceros en soluciones de HCl está dominada por la disolución activa del hierro acoplada a la reacción catódica de evolución de hidrógeno. En medios clorhídricos fuertes no se forma una película pasiva estable, y la cinética del proceso suele estar gobernada por la transferencia de carga en la interfase metal–solución [6,7,8]. Estudios recientes en soluciones de HCl 0.5 M sobre aceros al carbono y aceros de baja aleación reportan incrementos significativos de la velocidad de corrosión con la temperatura, así como una disminución de la resistencia a la polarización y de la resistencia a la transferencia de carga, asociadas a la despolarización de la reacción catódica [6, 9].

No obstante, la literatura científica reciente presenta una limitada cantidad de trabajos que abordan de manera específica el comportamiento corrosivo del acero 1.25Cr–0.5Mo en soluciones de HCl 0.5 M, particularmente en ausencia de

inhibidores y bajo condiciones hidrodinámicas controladas. La mayoría de los estudios disponibles se centran en aceros al carbono o en la evaluación de inhibidores de corrosión, reportando únicamente resultados de referencia (“blank”) para el material base [6,8]. Asimismo, aunque la mayoría de las investigaciones se realizan bajo condiciones estáticas, existen evidencias de que la agitación del medio puede intensificar el proceso corrosivo al favorecer el transporte de especies agresivas y la remoción de productos de corrosión no protectores, sin modificar el mecanismo electroquímico fundamental [10].

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo analizar de manera sistemática el comportamiento electroquímico y cinético de la corrosión del acero 1.25Cr-0.5Mo en una solución de HCl 0.5 M, evaluando la influencia de la temperatura y de la agitación del medio corrosivo. Para ello, se emplearon técnicas electroquímicas convencionales, tales como extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica, así como la técnica de modulación de frecuencia electroquímica, que permite la determinación directa y confiable de los parámetros cinéticos. Los resultados obtenidos contribuyen a una mejor comprensión del comportamiento corrosivo del acero 1.25Cr-0.5Mo en condiciones representativas de procesos de limpieza ácida industrial y proporcionan información relevante para la evaluación del riesgo de pérdida de metal durante estas operaciones.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

El material de estudio fue un acero al carbono 1.25Cr-0.5Mo, suministrado en forma de tubo sin costura, con un diámetro exterior de 406.4 mm (6”, SCH 80) y un espesor de 10.9 mm. La composición química del acero, determinada mediante espectrometría de emisión óptica, corresponde a 0.114% C, 0.55% Si, 0.41% Mn, 0.016% P, 0.006% S, 1.09% Cr y 0.43% Mo. La microestructura del acero en estado de suministro fue caracterizada mediante microscopía óptica y corresponde a una estructura típica de ferrita-perlita, como se muestra en la Fig. 1, consistente con aceros al carbono de baja aleación empleados en tubos de caldera.

B. Medios corrosivos

El medio corrosivo utilizado en los ensayos electroquímicos fue soluciones acuosas de ácido clorhídrico (HCl) 0.5 M, preparadas a partir de reactivos de grado químico y agua bidestilada. Las soluciones fueron preparadas de manera fresca antes de cada ensayo para asegurar condiciones reproducibles.

C. Ensayos Electroquímicos

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos de vidrio de 150 cm³ de capacidad. El sistema experimental consistió en un electrodo de trabajo cilíndrico de acero 1.25Cr-0.5Mo con un área expuesta de alrededor de 2.0 cm², un electrodo de calomel saturado como

electrodo de referencia, una varilla de grafito como contraelectrodo y un termómetro. Un capilar de Luggin fue acondicionado cerca de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída IR (Fig. 2).

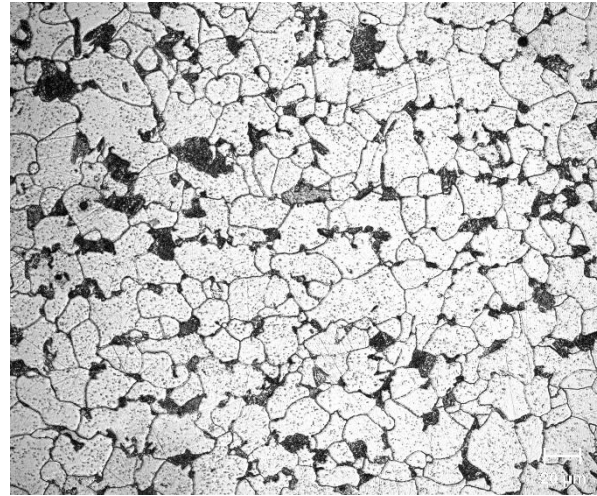


Fig. 1 Fotomicrografía de la microestructura en estado de suministro del acero 1.25Cr-0.5Mo. Microestructura: ferrita-perlita.



Fig. 2 Montaje experimental del circuito electroquímico con celda de tres electrodos utilizado para los ensayos de corrosión.

Previo a cada ensayo, los electrodos de trabajo fueron desbastados secuencialmente con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1000, posteriormente desengrasados con acetona, lavados con agua bidestilada y secados. Todos los ensayos se realizaron en soluciones aireadas utilizando un potenciostato Gamry Reference 3000.

Las mediciones se efectuaron a temperaturas de 25°C, 45°C y 65°C, así como a 25°C bajo condiciones de agitación de 350 y 700 rpm. Antes del inicio de cada medición, el electrodo de trabajo se mantuvo inmerso en la solución durante 60 min para alcanzar un estado cuasi estacionario del potencial de circuito abierto (OCP). Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado.

D. Técnicas electroquímicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas (PDP) se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. El rango de potencial evaluado fue de ± 0.25 V respecto al potencial de

corrosión (E_{corr}). Utilizando el software DC105 de Gamry se obtuvieron, a partir de las PDP, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}) y las pendientes de Tafel (β_c y β_a) de cada ensayo. Para cada ensayo, también se determinó los valores de velocidad de corrosión (V_{corr}^{CPP}) en mm año^{-1} , a partir de los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}), mediante la ecuación (1):

$$V_{corr}^{CPP} \left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = 3,267.98 \left[\frac{i_{corr}^{CPP} \cdot P_{eq}}{\rho} \right] \quad (1)$$

dónde, i_{corr} , es la densidad de corriente de corrosión (A cm^{-2}); P_{eq} , la masa equivalente del hierro (27.925 g); y ρ , es la densidad del acero (7.86 g cm^{-3}).

Los ensayos de modulación de frecuencia electroquímica (EFM) se realizaron aplicando una señal de perturbación de 10 mV de amplitud respecto al OCP y con dos frecuencias de 2 y 5 Hz. Con los datos de densidades de corriente y frecuencias se graficaron los espectros de intermodulación y mediante el software EFM 140 se obtuvieron la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EFM}), las pendientes de Tafel (β_c y β_a) y los factores de causalidad (CF2 y CF3) [13,14]. Para el cálculo de la velocidad de corrosión (V_{corr}^{EFM}), se utilizó la ecuación (1).

Para las mediciones de resistencia a la polarización lineal, se utilizó un barrido de $\pm 20 \text{ mV}$ respecto al OCP a una velocidad de 0.1 mV/s , y la resistencia a la polarización (R_p) se obtuvo a partir de la pendiente de la curva E vs i en las proximidades del E_{corr} , mediante el software DC105 de Gamry. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{Rp} , A cm^{-2}) se utilizó la ecuación de Stern-Geary, ecuación (2):

$$i_{corr}^{Rp} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (2)$$

dónde, β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica (V década^{-1}) obtenidas desde los ensayos EFM, y R_p es la resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). La V_{corr}^{Rp} en (mm año^{-1}) se obtuvo mediante la ecuación (1).

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando señales de corriente alterna de amplitud de 10 mV respecto al OCP en el rango de frecuencias de 10000 Hz hasta 0.1 Hz . Los datos de impedancias obtenidos se ajustaron al circuito eléctrico equivalente mostrado en la Fig. 3, donde R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica. Debido a que los semicírculos de las curvas de Nyquist presentaron una depresión, el elemento capacitivo fue reemplazado por un elemento de fase constante (CPE) para obtener una mayor precisión en el ajuste de los datos. Con este circuito equivalente, el ajuste se realizó utilizando el software EIS3000 de Gamry. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EIS} , A cm^{-2}) se utilizó la ecuación (2) considerando las pendientes de Tafel anódica y catódica (V década^{-1}) obtenidas

a partir de los ensayos EFM. La V_{corr}^{EFM} en (mm año^{-1}) se obtuvo mediante la ecuación (2).

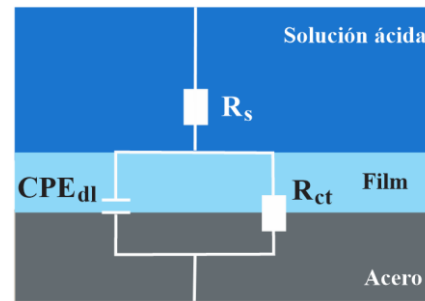


Fig. 3 Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

III. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

A. Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica del acero 1.25Cr-0.5Mo en solución de HCl 0.5 M, bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación, se muestran en la Fig. 4. En todas las condiciones evaluadas se observa un comportamiento típico de disolución activa, sin evidencia de regiones pasivas estables, lo cual es característico de aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios clorhídricos fuertes [6,7,8].

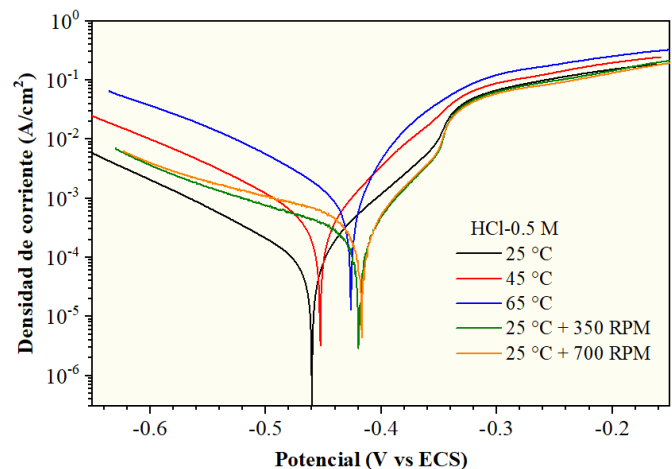


Fig. 4 Curvas de PDP del acero 1.25Cr-0.5Mo en solución HCl 0.5 M a diferentes temperaturas y bajo condiciones de agitación

El incremento de la temperatura produce un desplazamiento significativo de las curvas hacia mayores densidades de corriente, particularmente en la rama catódica, indicando una despolarización de la reacción de evolución de hidrógeno. Este comportamiento ha sido reportado previamente para aceros en HCl 0.5 M y se asocia con un aumento de la densidad de corriente de intercambio del hidrógeno, lo que acelera simultáneamente la disolución anódica del hierro [6,9].

De manera similar, el aumento de la agitación a 25 °C genera un incremento apreciable en la densidad de corriente de corrosión, aunque en menor magnitud que el efecto térmico.

Este resultado puede atribuirse a la reducción del espesor de la capa límite hidrodinámica y a una mayor disponibilidad de especies agresivas (H^+ y Cl^-) en la interfase metal-solución, tal como se ha documentado en estudios electroquímicos de aceros en medios ácidos [7,10].

Los parámetros electroquímicos derivados del ajuste de las curvas de polarización, incluyendo i_{corr} , E_{corr} y las pendientes de Tafel, se resumen en la Tabla I. La dispersión observada en las pendientes de Tafel, especialmente en la rama catódica, es consistente con la presencia simultánea de la reacción de evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno disuelto en solución aireada, lo que limita la extensión de regiones de Tafel lineales bien definidas, como ha sido señalado por otros autores.

TABLA I

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS DE LAS CURVAS DE PDP DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T (°C)	RPM	$-E_{corr}$ (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$\square_a$ (mV/dec)	$-\square_c$ (mV/dec)	V_{corr} (mm/año)
25	0	459.0 $\pm$ 1.4	106.1 $\pm$ 1.2	56.2 $\pm$ 0.6	112.7 $\pm$ 4.1	1.23 $\pm$ 0.01
45	0	451.8 $\pm$ 1.1	321.2 $\pm$ 8.4	52.9 $\pm$ 2.4	105.6 $\pm$ 0.5	3.73 $\pm$ 0.10
65	0	426.7 $\pm$ 1.2	1263.1 $\pm$ 44.7	46.7 $\pm$ 3.4	116.6 $\pm$ 0.8	14.66 $\pm$ 0.52
25	350	412.8 $\pm$ 0.4	319.8 $\pm$ 12.8	44.6 $\pm$ 0.2	176.6 $\pm$ 4.8	3.71 $\pm$ 0.15
25	700	417.8 $\pm$ 1.1	496.1 $\pm$ 39.4	64.0 $\pm$ 0.3	229.7 $\pm$ 6.7	5.76 $\pm$ 0.46

B. Resistencia a la polarización lineal

Las curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas para el acero 1.25Cr-0.5Mo en HCl 0.5 M se presentan en la Fig. 5, mientras que los parámetros cinéticos calculados se muestran en la Tabla II. Los resultados evidencian una disminución marcada de la resistencia a la polarización (R_p) con el incremento de la temperatura y, en menor medida, con el aumento de la agitación del medio.

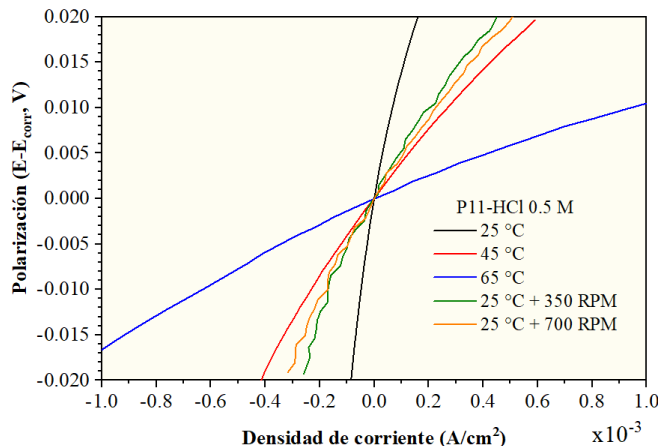


Fig. 5 Curvas LPR del acero 1.25Cr-0.5Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

TABLA II

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LPR DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T (°C)	RPM	$-E_{corr}$ (mV vs ECS)	R_p (Ωcm^2)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/año)
25	0	456.2 $\pm$ 5.4	175.6 $\pm$ 5.9	102.9 $\pm$ 3.4	1.19 $\pm$ 0.04
45	0	459.6 $\pm$ 0.6	43.6 $\pm$ 4.2	400.0 $\pm$ 38.2	4.64 $\pm$ 0.44
65	0	439.8 $\pm$ 8.1	14.9 $\pm$ 0.6	1217.2 $\pm$ 46.4	14.13 $\pm$ 0.54
25	350	431.7 $\pm$ 1.6	65.2 $\pm$ 9.5	304.0 $\pm$ 44.2	3.53 $\pm$ 0.51
25	700	430.1 $\pm$ 3.8	49.4 $\pm$ 0.4	498.7 $\pm$ 4.0	5.78 $\pm$ 0.05

Dado que R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, la reducción observada en este parámetro confirma el fuerte efecto acelerador de la temperatura sobre el proceso corrosivo. Este comportamiento ha sido ampliamente reportado para aceros en soluciones de HCl 0.5 M, donde el aumento térmico reduce el sobrepotencial de la reacción catódica de evolución de hidrógeno y favorece la disolución metálica [9].

El efecto de la agitación sobre R_p sigue la misma tendencia, aunque con menor intensidad, lo que concuerda con estudios previos que atribuyen este fenómeno a un mayor transporte de masa y a la remoción parcial de productos de corrosión no protectores desde la superficie metálica [6,10].

C. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist obtenidos mediante EIS para el acero 1.25Cr-0.5Mo en HCl 0.5 M se muestran en la Fig. 6. En todas las condiciones experimentales evaluadas se observa un único arco capacitivo deprimido, lo que indica que el proceso corrosivo está controlado predominantemente por la transferencia de carga en la interfase metal-solución [15].

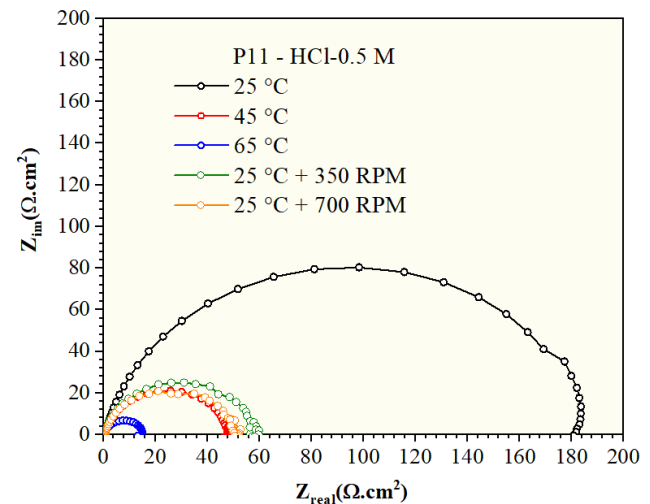


Fig. 6 Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS para el acero 1.25Cr-0.5Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

El ajuste de los datos experimentales mediante un circuito equivalente de Randles modificado [16] permitió obtener valores confiables de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}), los cuales se resumen en la Tabla III. La disminución progresiva de R_{ct} con el incremento de la temperatura y la agitación confirma la despolarización de la reacción catódica, mientras que el aumento de C_{dl} sugiere una reducción del espesor efectivo de la doble capa eléctrica.

Este comportamiento ha sido reportado para aceros al carbono y de baja aleación en soluciones de HCl 0.5 M, donde el incremento de la capacitancia se asocia con una mayor acumulación de cargas en la interfase y con una intensificación de los procesos electroquímicos [8].

TABLA III

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE EIS DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T °C	RPM	R_p $\square \text{ cm}^2$	R_{ct} $\square \text{ cm}^2$	C_d $\square \text{ F cm}^{-2}$	i_{corr} $\square \text{ A cm}^{-2}$	v_{corr} mm año^{-1}
25	0	0.49 ± 0.03	182.2 ± 10.6	164.3 ± 5.3	99.3 ± 6.0	1.15 ± 0.07
45	0	0.59 ± 0.07	50.2 ± 4.7	248.2 ± 14.0	347.4 ± 32.5	4.03 ± 0.38
65	0	0.49 ± 0.03	15.3 ± 0.5	357.6 ± 13.5	1180.4 ± 40.4	13.71 ± 0.47
25	350	0.60 ± 0.02	64.8 ± 10.2	248.0 ± 6.1	306.1 ± 48.0	3.55 ± 0.56
25	700	0.72 ± 0.04	49.1 ± 0.4	239.1 ± 11.9	501.4 ± 4.4	5.82 ± 0.05

D. Modulación de frecuencia electroquímica

Los espectros de intermodulación obtenidos mediante la técnica de EFM se presentan en la Fig. 7, y los parámetros cinéticos calculados se resumen en la Tabla IV. Los valores de los factores de causalidad (CF-2 y CF-3) se mantienen próximos a los valores teóricos, lo que confirma la validez y confiabilidad de los resultados obtenidos.

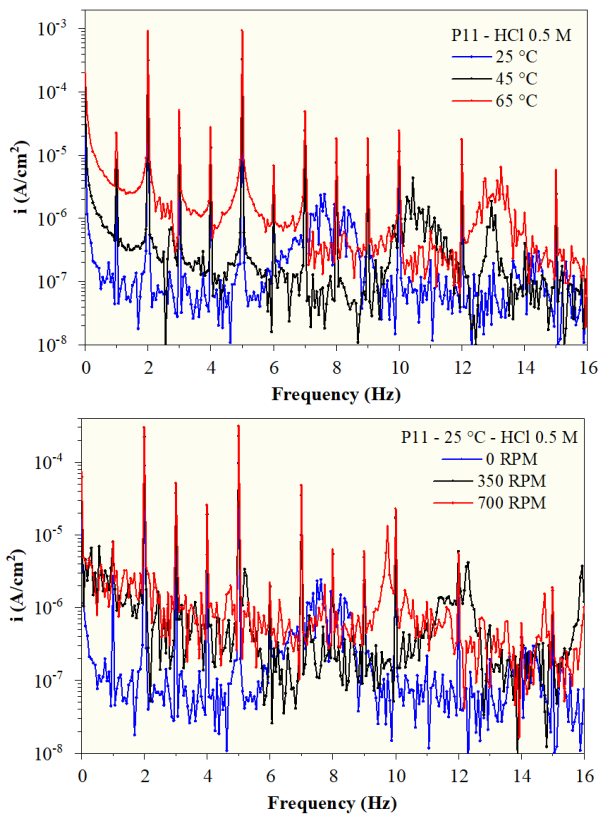


Fig. 7 Espectros de intermodulación obtenidos por EFM para el acero 1.25Cr-0.5Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

TABLA IV

PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS POR EFM DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T °C	RPM	i_{corr} $\square \text{ A/cm}^2$	$\square_a$ mV/dec	$-\square_c$ mV/dec	CF ₂	CF ₃	v_{corr} mm/año
25	0	103 ± 5	64 ± 2	114 ± 5	1.96	3.01	1.19 ± 0.06
45	0	328 ± 34	66 ± 1	101 ± 1	2.02	3.10	3.81 ± 0.39
65	0	1136 ± 58	72 ± 0	98 ± 1	1.94	2.93	13.19 ± 0.68
25	350	300 ± 37	62 ± 0	166 ± 5	1.98	3.50	3.49 ± 0.43
25	700	478 ± 14	72 ± 1	266 ± 2	1.88	3.25	5.55 ± 0.17

E. Comparación de técnicas electroquímicas

La Tabla V presenta una comparación directa de las velocidades de corrosión obtenidas mediante las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en este estudio. Los resultados muestran una buena concordancia entre los métodos, con variaciones dentro de un factor menor a 2, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura para sistemas ácido-acero [11]. Esta consistencia confirma la robustez del enfoque experimental y la confiabilidad de los datos obtenidos.

TABLA V

COMPARACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN HCl 0.5 M OBTENIDAS MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y AGITACIÓN.

Medio	T °C	RPM	V_{corr} (Tafel)	V_{corr} (LPR)	V_{corr} (EIS)	V_{corr} (EFM)
HCl 0.5 M	25	0	1.23 ± 0.01	1.19 ± 0.04	1.15 ± 0.07	1.19 ± 0.06
	45	0	3.73 ± 0.10	4.64 ± 0.44	4.03 ± 0.38	3.81 ± 0.39
	65	0	14.66 ± 0.52	14.13 ± 0.54	13.71 ± 0.47	13.19 ± 0.68
	25	350	3.71 ± 0.15	3.53 ± 0.51	3.55 ± 0.56	3.49 ± 0.43
	25	700	5.76 ± 0.46	5.78 ± 0.05	5.82 ± 0.05	5.55 ± 0.17

Nota: Las V_{corr} se expresan en mm/año. Los valores de V_{corr} obtenidos desde LPR y EIS se calcularon a partir de R_p y R_{ct} , respectivamente, utilizando las pendientes de Tafel determinadas por la técnica EFM.

F. Influencia de la temperatura y análisis cinético mediante la ecuación de Arrhenius

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero 1.25Cr-0.5Mo en HCl 0.5 M se analizó mediante el modelo de Arrhenius, el cual describe la dependencia exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura según la expresión:

$$\ln v_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

Donde E_a es la energía de activación aparente, A es la constante pre-exponencial, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y v_{corr} es la velocidad de corrosión.

La Tabla VI resume los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Arrhenius, incluyendo la energía de activación aparente (E_a), el factor preexponencial (A) y los coeficientes de determinación (R^2) para cada técnica electroquímica y cada medio ácido. Los elevados valores de R^2 obtenidos evidencian una buena linealidad del ajuste y confirman que la corrosión del acero 1.25Cr-0.5Mo sigue un comportamiento cinético controlado por la temperatura en el rango evaluado.

Los valores de energía de activación aparente, comprendidos entre 50 y 52 kJ/mol, son característicos de procesos corrosivos controlados por transferencia de carga y concuerdan con los reportados para aceros al carbono y de baja aleación en soluciones de HCl en el rango de 0.1–1.0 M [9].

Estos resultados confirman que el incremento de la temperatura ejerce un efecto exponencial sobre la velocidad de corrosión del acero 1.25Cr-0.5Mo en HCl 0.5 M, sin alterar el mecanismo fundamental del proceso, el cual permanece dominado por la disolución activa del metal y la evolución de hidrógeno [17].

TABLA VI
 PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MODELO DE
 ARRHENIUS PARA LA CORROSIÓN DEL ACERO 1.25Cr-0.5Mo EN HCl 0.5 M,
 DETERMINADOS A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Medio	Técnica	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (mm año ⁻¹)	R ²
HCl	Tafel	51.67	1.32 x 10 ⁹	0.99059
	EFM	50.21	7.27 x 10 ⁸	0.99694
	EIS	51.77	1.34 x 10 ⁹	0.99913
	LPR	51.77	1.44 x 10 ⁹	0.99957

En la Tabla VI los valores E_a obtenidos a través de las diversas técnicas electroquímicas se sitúan dentro de un rango similar, lo cual señala que, a pesar de las variaciones en los métodos, todas las técnicas representan un mismo mecanismo cinético predominante. Esta coherencia es consistente con los resultados de EIS y con el régimen de corrosión activa identificado previamente, sugiriendo que el proceso corrosivo está gobernado principalmente por transferencia de carga en la interfase metal-solución.

IV. CONCLUSIONES

1. El acero 1.25Cr-0.5Mo en HCl 0.5 M presenta un comportamiento de disolución activa sin pasividad en todas las condiciones evaluadas, coherente con un proceso dominado por la reacción catódica de evolución de hidrógeno y la disolución anódica del metal.
2. La temperatura incrementa de forma marcada la severidad corrosiva: la velocidad de corrosión aumenta desde ~1.15–1.23 mm·año⁻¹ a 25 °C (0 rpm) hasta ~13–15 mm·año⁻¹ a 65 °C, según la técnica empleada (PDP/LPR/EIS/EFM).
3. La agitación intensifica significativamente la corrosión incluso a 25 °C: la velocidad de corrosión se eleva a ~3.5–3.7 mm·año⁻¹ (350 rpm) y ~5.6–5.8 mm·año⁻¹ (700 rpm), evidenciando el rol del transporte de masa y la renovación de la interfase metal-solución.
4. Los resultados de EIS muestran un único arco capacitivo deprimido, y el incremento de temperatura/agitación produce disminución de R_{ct} y aumento de C_{dl} , lo que respalda un régimen predominantemente controlado por transferencia de carga.
5. Las cuatro técnicas electroquímicas (PDP, LPR, EIS y EFM) presentan buena consistencia cuantitativa, con diferencias dentro de un factor menor a 2, confirmando la robustez del enfoque experimental y la confiabilidad de los parámetros cinéticos estimados.
6. El análisis cinético mediante Arrhenius entrega E_a aparente ~50–52 kJ·mol⁻¹ con alta linealidad ($R^2 \approx 0.99$ –0.999) para todas las técnicas, lo que indica un mismo mecanismo cinético dominante en el rango 25–65 °C.

REFERENCIAS

[1] R. Viswanathan, K. Coleman and U. Rao, "Materials for ultra-supercritical coal-fired power plant boilers," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 83, pp. 778-783, November-December 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2006.08.006>.

[2] M.D. Majnoui, and A.E. Jaffer, "Chemical cleaning of an industrial boiler-An Overview", *64th Annual Water International Conference*, paper No IWC-03-34, pp. 1-8, 2003.

[3] H. Guo, W. Fan, Y. Liu, J. Long, "Experimental investigation on the high-temperature corrosion of 12Cr1MoVG boiler steel in waste-to-energy plants: Effects of superheater operating temperature and moisture," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 118, pp. 573-583, August 2024, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.130>.

[4] Z. Zhao, X. Yao, K. Xu, and J. Li, "High-temperature corrosion characteristics and mechanisms of heating surfaces under ash deposition conditions in coal/biomass Co-firing utility boilers," *Journal of the Energy Institute*, vol. 122, 102227, October 2025, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102227>.

[5] B. Moniz, "Chemical cleaning and cleaning-related corrosion of process equipment," in ASM Handbook, *Corrosion: Environments and Industries*, S. D. Cramer and B. S. Covino, Jr., Eds. ASM International, vol. 13C, pp. 236-245, 2006. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13c.9781627081849>

[6] A. C. Mureşan, D. L. Buruiana, V. Ghisman, E. E. Herbei, and N. Bogatu, "Corrosion behavior of S235JR carbon steel in 0.5 M HCl solution during 24 weeks," *Metals*, vol. 15, no. 10, p. 1092, September 2025, <https://doi.org/10.3390/met15101092>

[7] D. Dwivedi, K. Lepkova, and T. Becker, "Carbon steel corrosion: A review of key surface properties and characterization methods," *RSC Advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4580-4610, 2017, <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>

[8] K. Kousar, M. S. Walczak, T. Ljungdahl, A. Wetzel, H. Oskarsson, P. Restuccia, E. A. Ahmad, N. M. Harrison, and R. Lindsay, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid: Elucidating the performance of an imidazoline-based surfactant," *Corrosion Science*, vol. 180, 109195, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109195>

[9] T. D. Manh, N. T. Hien, N. T. Phuong, and P. T. Nam, "Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel in hydrochloric acid solution," *ACS Omega*, vol. 7, no. 4, pp. 3345–3356, March 2022, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07237?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>

[10] R. Galván-Martínez, C. Campechano-Lira, R. Orozco-Cruz, M. Á. Hernández-Pérez, F. López-Huerta, E. Mejía-Sánchez, J. A. Ramírez-Cano, and A. Carmona-Hernández, "Effect of hydrodynamic conditions on the corrosion mechanism of HSLA X100 steel by EIS and EN analysis," *Surfaces*, vol. 8, 1, January 2025, <https://doi.org/10.3390/surfaces8010010>

[11] G. S. Frankel, "Electrochemical techniques in corrosion: Status, limitations, and Needs," *Journal of ASTM International*, vol. 5 (2), pp. 1-27, February 2008 <https://doi.org/10.1520/JAI101241>

[12] L. Khaksar and J. Shirokoff, "Effect of elemental sulfur and sulfide on the corrosion behavior of Cr-Mo low alloy steel for tubing and tubular components in oil and gas industry," *Materials*, vol. 10, 4, April 2017, <https://doi.org/10.3390/ma10040430>

[13] R.W. Bosch, J. Hubrecht, W.F. Bogaerts, and B.C. Syrett, "Electrochemical frequency modulation: A new electrochemical technique for online corrosion monitoring," *Corrosion*, vol. 57 (1), pp. 60-70, January 2001. <https://doi.org/10.5006/1.3290331>

[14] R.W. Bosch, and W.F. Bogaerts, "Instantaneous corrosion rate measurement with small-amplitude potential intermodulation techniques," *Corrosion*, vol. 52 (3), pp. 204-212, March 1996. <https://doi.org/10.5006/1.3292115>.

[15] H.K. Mohammed, S.A. Jafar, J.I. Humadi, S. Sehgal, K.K. Saxena, G.H. Abdullah, L.I. Saeed, M.S. Salman, W.S. Abdullah, Investigation of carbon steel corrosion rate in different acidic environments, *Materials Today: Proceedings*, April 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.792>.

[16] X. Wu, H. Ma, Sh. Chen, Z. Xu and A. Sui, General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (5), 1999, pp. 1847-1853, <https://doi.org/10.1149/1.1391854>

[17] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0)