

Influencia de la temperatura y la agitación en el comportamiento electroquímico de la corrosión del acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M

Nilthon Zavaleta-Gutierrez, Dr.¹, Elmer Polo-Briceño, MSc.², Juan Carrasco-Muñoz, Ing.³, Joel Johnny Sandoval-Ochoa, Ing.⁴, Santos Otiniano-Mendez, MSc.⁵, Norberto Nique-Gutierrez, Dr.⁶

^{1,3,4}Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nzavaleta@unitru.edu.pe, jdiego965c@gmail.com, fbriceno@unitru.edu.pe

^{2,4,6}Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, polobriceno22@gmail.com, sotiniano@unitru.edu.pe, nnique@unitru.edu.pe

Resumen– En el presente trabajo se evaluó de manera sistemática el comportamiento a la corrosión electroquímica de un acero de baja aleación 2.25Cr–1Mo en solución acuosa de ácido clorhídrico 0.5 M, bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación. Los ensayos se realizaron a 25, 45 y 65 °C en condición estancada, así como a 25 °C bajo agitación controlada de 350 y 700 rpm, empleando soluciones aireadas. Para la caracterización electroquímica se utilizaron las técnicas de polarización potenciodinámica (PDP), resistencia a la polarización lineal (LPR), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM). Los resultados muestran que, en todas las condiciones evaluadas, el acero presenta un régimen de disolución activa, sin formación de una región pasiva estable. El incremento de la temperatura produce una aceleración significativa de la cinética corrosiva, con velocidades de corrosión que aumentan desde valores cercanos a 1 mm·año⁻¹ a 25 °C hasta valores del orden de 12–16 mm·año⁻¹ a 65 °C, dependiendo de la técnica electroquímica utilizada. La agitación del medio a 25 °C también incrementa la velocidad de corrosión, aunque su efecto resulta menos dominante que el térmico. Los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS exhiben un único arco capacitivo deprimido, consistente con un proceso controlado principalmente por transferencia de carga en la interfase metal–solución. Asimismo, los ensayos EFM presentan factores de causalidad próximos a los valores teóricos, lo que confirma la confiabilidad de los parámetros cinéticos determinados. La comparación de las velocidades de corrosión obtenidas mediante las diferentes técnicas electroquímicas evidencia una buena concordancia entre los métodos, con diferencias dentro de rangos aceptables para sistemas acero–medio ácido. El análisis cinético basado en la ecuación de Arrhenius permitió estimar energías de activación aparentes entre 52 y 55 kJ·mol⁻¹, confirmando que el proceso de corrosión del acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M está gobernado por una cinética activada térmicamente. Los resultados aportan información relevante para la evaluación del ataque ácido en aceros Cr–Mo durante procesos de limpieza química industrial y para la optimización de las condiciones operativas a fin de minimizar el daño por corrosión.

Palabras clave– acero 2.25Cr–1Mo; ácido clorhídrico; corrosión electroquímica; efecto de la temperatura y agitación, cinética de corrosión.

I. INTRODUCCIÓN

El acero de baja aleación 2.25Cr–1Mo (grado P22, ASTM A335) es ampliamente utilizado en tuberías de calderas y sistemas de vapor en plantas termoeléctricas debido a su excelente resistencia a la oxidación/corrosión a alta temperatura

y su elevada resistencia al creep [1]. No obstante, la formación de depósitos e incrustaciones en las superficies internas de estos equipos es un problema común en operación, ocasionando pérdida de eficiencia de transferencia de calor y corrosión localizada bajo los depósitos [2,3]. Por ello, se realizan limpiezas químicas periódicas de los tubos para remover dichas incrustaciones y restablecer la eficiencia térmica del equipo [4]. Estas limpiezas suelen incluir una etapa de ataque ácido para disolver los depósitos, la cual puede resultar dañina para el metal base si no se controla adecuadamente. Ácidos minerales como el clorhídrico, sulfúrico, sulfámico o cítrico son comúnmente empleados con este propósito en la industria de generación de vapor [5]. La limpieza química industrial con HCl, en particular, es efectiva y económica, pero conlleva riesgos significativos de ataque ácido corrosivo al acero si no se mitiga.

En medio ácido clorhídrico, la corrosión del acero al carbono ocurre mediante reacciones electroquímicas de transferencia de carga en la interfase metal–solución. La reacción global disuelve el hierro formando cloruros de hierro (II) en solución, mientras la reacción catódica corresponde a la evolución de hidrógeno gaseoso, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ [6,7]. De hecho, la reducción de protones a H_2 es la principal reacción catódica durante la corrosión de hierro/acero en ácidos inorgánicos diluidos. La agresividad del medio depende fuertemente de la concentración de HCl; se ha observado que al aumentar la concentración de ácido incrementa la velocidad de disolución del acero y la velocidad de desprendimiento de hidrógeno [8]. El-Meligi e Ismail reportaron que, a temperatura ambiente, incrementar la concentración de HCl de 10% a 30% produce aumentos proporcionales en la velocidad de corrosión del acero y en el volumen de hidrógeno liberado. En soluciones de HCl típicas de limpieza (≈ 0.5 M), la corrosión del acero al carbono puede generar $\sim 0,036$ g de H_2 por cada gramo de Fe disuelto, evidenciando el alto grado de reacción entre el ácido y el metal [8].

La temperatura es un factor crítico que influye en el ataque ácido. Un aumento de temperatura generalmente acelera la cinética corrosiva al incrementar la energía de activación de las reacciones de ánodo (disolución de Fe) y cátodo (reducción de H^+) en la interfase. Estudios recientes sobre acero T22 en HCl 0.5 M muestran que la velocidad de corrosión aumenta

notablemente con la temperatura [9,10]. Amin et al. reportaron, mediante técnicas de polarización Tafel y modulación de frecuencia electroquímica, que la velocidad de corrosión del T22 en HCl 0.5 M se incrementa al elevar la temperatura de 283 a 303 K (10 a 30 °C) [9]. De igual modo, Abdel-Fatah et al. observaron una reducción drástica de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del acero al elevar la temperatura de la solución, reflejando mayor corrosividad del medio [10]. Cuantitativamente, un incremento desde 25°C hasta 65°C puede triplicar aproximadamente la velocidad de corrosión del acero T22 en HCl 0.5 M, de 2.55 a 7.91 mm/año, bajo condiciones estáticas [10]. Este comportamiento consistente con Arrhenius indica un proceso controlado por activación electroquímica, donde el acero sufre mayor penetración corrosiva a temperaturas más altas.

La hidrodinámica de la solución corrosiva es otro factor de relevancia. En condiciones de solución en reposo (estáticas), puede desarrollarse una capa límite difusiva más gruesa junto a la superficie metálica, y las burbujas de hidrógeno formadas tienden a adherirse y cubrir parcialmente el metal, disminuyendo la exposición del mismo al ácido. En cambio, bajo agitación o flujo turbulento, la película difusional se adelgaza y las burbujas de H_2 son removidas rápidamente de la superficie, aportando ácido fresco al metal y aumentando la velocidad de corrosión [10]. Experimentos comparativos han demostrado que la velocidad de corrosión del acero en HCl crece significativamente con la velocidad de agitación de la solución. Abdel-Fatah et al., trabajando en ácido 0.5 M HCl a 25°C, el acero T22 presentó una velocidad de corrosión de 4.38 mm/año con agitación de 600 RPM frente a 2.55 mm/año en condición estática. A agitaciones más intensas (≥ 1200 RPM), la corrosión puede incluso triplicarse respecto al caso estático, evidenciando la fuerte influencia de la transferencia de masa en el proceso corrosivo [10]. Estos hallazgos resaltan la necesidad de controlar cuidadosamente la temperatura y la turbulencia durante la limpieza ácida industrial para evitar velocidades de corrosión excesivas que comprometan la integridad del material base.

Adicionalmente, diversos autores han estudiado estrategias para mitigar el ataque del HCl sobre aceros Cr-Mo mediante inhibidores de corrosión. El uso de inhibidores orgánicos durante la limpieza ácida es una práctica recomendada para minimizar la disolución del metal [10]. Amin et al. exploraron la adición de aminoácidos “verdes” como serina y tirosina para proteger el acero T22 en soluciones de HCl 0.5 M, hallando que estos compuestos se adsorben sobre la superficie formando películas que disminuyen la densidad de corriente corrosiva [9]. En particular, la serina actuó principalmente como inhibidor catódico al obstaculizar la evolución de hidrógeno, logrando eficiencias de inhibición significativas, aunque ligeramente menores a mayor temperatura debido a su adsorción física [9]. Los resultados de tales estudios reflejan el interés continuo en controlar la corrosión por HCl mediante inhibidores no tóxicos, complementando la comprensión fundamental del

comportamiento corrosivo del acero 2.25Cr-1Mo en ausencia de protección.

En resumen, el acero 2.25Cr-1Mo (P22/T22) es susceptible a un ataque corrosivo severo en medios de ácido clorhídrico, especialmente en condiciones de alta temperatura y agitación. La disolución ácida ocurre vía reacciones de transferencia de carga ($Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ acoplada a $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), y factores operativos como concentración de ácido, temperatura y dinámica de flujo influyen marcadamente en la velocidad de corrosión. Hallazgos recientes en la literatura confirman que elevar la temperatura intensifica la corrosión del T22 en HCl, al igual que introducir agitación aumenta el transporte de reactivos y productos acelerando el ataque al metal [10]. Con base en esta información, el presente trabajo se enfoca en evaluar el comportamiento corrosivo del acero 2.25Cr-1Mo en solución acuosa de HCl 0.5 M, analizando el efecto conjunto de la temperatura y la agitación sobre la cinética de corrosión. 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 aportan al entendimiento de los mecanismos de ataque ácido en aceros Cr-Mo durante procedimientos de limpieza química industrial, proporcionando lineamientos para minimizar el daño por corrosión en servicio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

El material de estudio fue un acero de baja aleación Cr-Mo, 2.25Cr-1Mo, suministrado en forma de tubo sin costura, con un diámetro exterior de 305 mm y un espesor de 18.5 mm. La composición química del acero, determinada mediante espectrometría de emisión óptica, corresponde a 0.11% C, 0.22% Si, 0.43% Mn, 0.009% P, 0.005% S, 2.11% Cr y 0.86% Mo. La microestructura del acero en estado de suministro fue caracterizada mediante microscopía electrónica y corresponde a una estructura típica de ferrita-bainita, 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 para las pruebas electroquímicas fue una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) 0.5 M, preparada a partir de reactivos de grado químico y agua bidestilada. Las soluciones se prepararon justo antes de cada experimento para garantizar condiciones reproducibles.

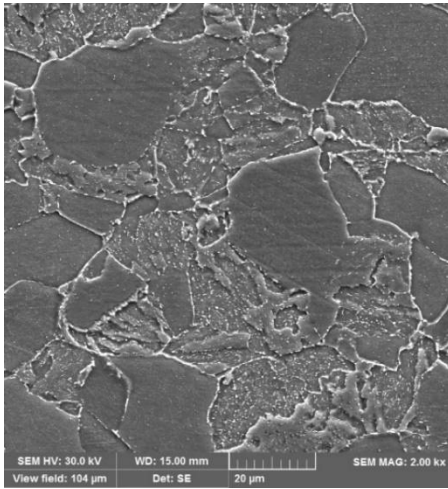


Fig. 1 Fotomicrografía de la microestructura en estado de suministro del acero 2.25Cr-1Mo. Microestructura: ferrita-bainita.

C. Ensayos Electroquímicos

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda de vidrio de tres electrodos con un volumen de 150 cm³. El sistema experimental comprendió un electrodo de trabajo cilíndrico de acero 2.25Cr-1Mo (área expuesta ~2.0 cm²), un electrodo de calomel saturado como referencia, una varilla de grafito como contraelectrodo y un termómetro. Un capilar de Luggin se acondicionó en la proximidad de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída IR (Fig. 2).



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

Antes de cada ensayo, los electrodos de trabajo fueron desbastados con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1000, desengrasados con acetona, enjuagados con agua bidestilada y secados. Todos los experimentos se llevaron a cabo en soluciones aireadas usando un potenciostato Gamry Reference 3000. Las mediciones se tomaron a 25°C, 45°C y 65°C, y a 25°C bajo agitación de 350 y 700 rpm. Antes de cada medición, el electrodo de trabajo se sumergió en la solución durante 60 min para lograr un estado cuasi estacionario del potencial de circuito abierto (OCP). Todos los experimentos electroquímicos se repitieron por triplicado.

D. Técnicas electroquímicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas (PDP) se adquirieron a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. El intervalo de potencial evaluado fue de ± 0.25 V respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Con el software DC105 de Gamry se obtuvieron, a partir de las curvas 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}), utilizando la ecuación (1):

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

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 llevaron a cabo superponiendo una señal de perturbación de 10 mV de amplitud respecto al OCP en 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 ± 20 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):

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

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 ($\Omega \cdot cm^2$). 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 (1).

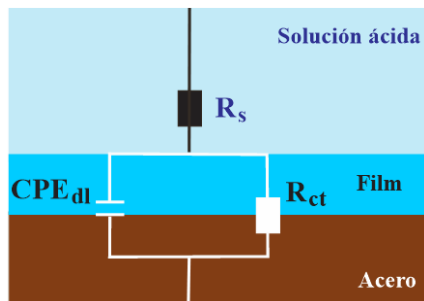


Fig. 3 Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

III. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

A. Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica del acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M (solución aireada), registradas bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación, se presentan en la Fig. 4. En todo el rango evaluado se evidencia un régimen de disolución activa, sin el establecimiento de una región pasiva estable, comportamiento esperado para aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios clorhídricos a esta concentración. En particular, la forma global de las curvas y la ausencia de una pasivación sostenida son consistentes con reportes electroquímicos en 0.5 M HCl para aceros de caldera/Cr–Mo, donde predomina la disolución anódica del hierro y un proceso catódico gobernado por la evolución de hidrógeno con posible contribución de reducción de oxígeno en condiciones aireadas [9].

El incremento de la temperatura desplaza las curvas hacia mayores densidades de corriente en ambas ramas, con un efecto especialmente notorio en la rama catódica, lo que indica una despolarización del proceso catódico y, por ende, una aceleración de la cinética global de corrosión. Este resultado concuerda con la tendencia termodinámica y cinética descrita para disolución de aceros en medios ácidos, donde el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de las reacciones parciales y eleva i_{corr} (Tabla I), fenómeno ampliamente reportado en sistemas ácido–acero [13,14].

A 25 °C, la agitación del medio también incrementa i_{corr} (Tabla I), aunque con una magnitud menor que el efecto térmico. Este comportamiento se atribuye a la disminución del espesor de la capa límite hidrodinámica y a la renovación más eficiente de especies agresivas (H^+ , Cl^-) en la interfase metal–solución [7,15]. Bajo condición aireada, la agitación puede además intensificar la contribución catódica asociada a la disponibilidad de oxidantes disueltos, lo que reduce la extensión de regiones de Tafel lineales y se refleja en la

dispersión observada en las pendientes, particularmente en β_c [9].

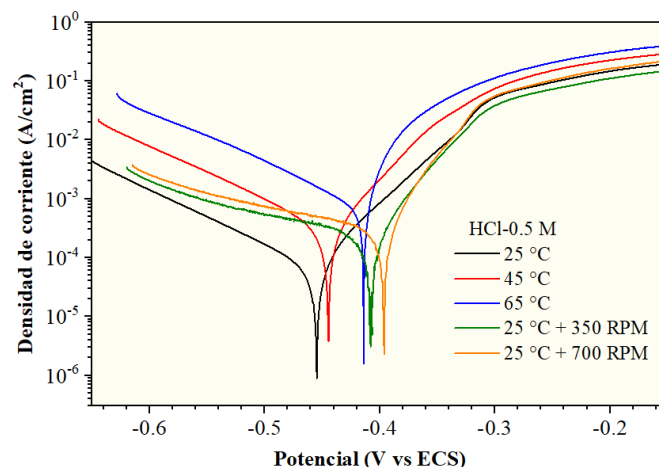


Fig. 4 Curvas de PDP del acero 2.25Cr–1Mo en solución HCl 0.5 M a diferentes temperaturas y bajo condiciones de agitación

Los parámetros electroquímicos derivados del ajuste por extrapolación de Tafel (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) se resumen en la Tabla I. En conjunto, los resultados confirman que la corrosión del acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M está dominada por disolución activa, con una marcada sensibilidad a la temperatura y una influencia hidrodinámica apreciable a 25 °C, aspectos que deben considerarse al comparar velocidades de corrosión obtenidas en condiciones operativas con diferente transporte de masa.

TABLA I
PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS DE LAS CURVAS DE PDP DEL ACERO 2.25Cr–1Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T (°C)	RPM	$-E_{corr}$ (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	V_{corr} (mm/año)
25	0	456.5 ± 0.7	87.9 ± 0.5	48.1 ± 1.6	130.8 ± 1.2	1.02 ± 0.01
45	0	449.7 ± 0.4	313.6 ± 14.3	49.8 ± 2.6	114.9 ± 1.5	3.64 ± 0.17
65	0	415.5 ± 2.1	1071.4 ± 8.9	39.8 ± 5.7	129.3 ± 4.7	12.44 ± 0.10
25	350	410.4 ± 0.8	354.5 ± 14.9	42.8 ± 7.9	200.2 ± 2.9	4.11 ± 0.17
25	700	399.9 ± 1.5	394.3 ± 4.9	41.2 ± 1.6	391.4 ± 7.9	4.58 ± 0.06

B. Resistencia a la polarización lineal

Las curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas para el acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M, bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación, se muestran en la Fig. 5, mientras que los parámetros electroquímicos derivados se resumen en la Tabla II.

En todos los casos, la respuesta LPR revela una marcada sensibilidad del sistema a la temperatura, evidenciada por una disminución pronunciada de la resistencia a la polarización (R_p) conforme se incrementa la temperatura del medio corrosivo. El valor de R_p disminuye desde 176.7 $\Omega \cdot cm^2$ a 25 °C hasta 12.2 $\Omega \cdot cm^2$ a 65 °C, lo que se traduce en un aumento sustancial de la densidad de corriente de corrosión y de la velocidad de corrosión. Dado que R_p es inversamente proporcional a i_{corr} , este comportamiento confirma que el proceso de corrosión del acero 2.25Cr–1Mo en HCl 0.5 M está gobernado por una

cinética activada térmicamente, característica de regímenes de disolución activa en medios clorhídricos. Tendencias similares han sido reportadas para aceros al carbono y de baja aleación en soluciones de HCl 0.5 M, donde el incremento de la temperatura reduce el sobrepotencial de la reacción catódica de evolución de hidrógeno y acelera la disolución metálica [9,14].

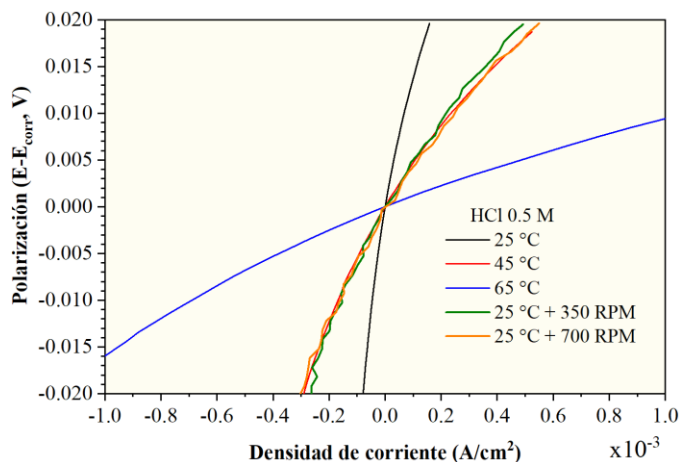


Fig. 5 Curvas LPR del acero 2.25Cr-1Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

TABLA II
PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LPR DEL ACERO 2.25Cr-1Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T (°C)	RPM	$-E_{\text{corr}}$ (mV vs ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)
25	0	457.5 ± 2.0	176.7 ± 7.0	96.5 ± 3.8	1.12 ± 0.04
45	0	451.7 ± 0.6	54.3 ± 4.3	317.1 ± 25.1	3.68 ± 0.29
65	0	423.7 ± 0.7	12.2 ± 0.1	1368.6 ± 4.5	15.89 ± 0.05
25	350	415.5 ± 1.4	57.8 ± 3.3	368.6 ± 20.5	4.28 ± 0.24
25	700	414.1 ± 0.7	56.8 ± 2.1	423.2 ± 16.2	4.91 ± 0.19

A temperatura constante (25 °C), el aumento de la agitación del medio desde 0 hasta 700 rpm provoca una reducción adicional de R_p , aunque de menor magnitud que la inducida por la temperatura. Este efecto se atribuye a la disminución del espesor de la capa límite hidrodinámica y a la remoción parcial de productos de corrosión no protectores desde la superficie metálica, lo que facilita el transporte de especies agresivas hacia la interfase metal-solución. Sin embargo, la similitud de los valores de R_p a 350 y 700 rpm sugiere que, bajo estas condiciones, el proceso de corrosión no está controlado exclusivamente por transporte de masa, sino que responde a un control mixto, en concordancia con lo reportado en estudios LPR realizados en medios clorhídricos aireados [9].

En conjunto, los resultados obtenidos mediante LPR son consistentes con los derivados de las curvas de polarización potenciodinámica y confirman que la corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en HCl 0.5 M está dominada por un régimen de disolución activa, altamente dependiente de la temperatura y moderadamente influenciado por las condiciones hidrodinámicas del medio corrosivo.

C. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist obtenidos para el acero 2.25Cr-1Mo en HCl 0.5 M bajo distintas condiciones de temperatura y agitación se muestran en la Fig. 6. En todas las condiciones se observa un solo arco capacitivo deprimido, lo que evidencia la presencia de una constante de tiempo dominante asociada a la respuesta interfacial y sugiere que, en el rango de frecuencias evaluado, el proceso está gobernado principalmente por transferencia de carga en la interfase metal-solución [16]. La depresión del semicírculo (centro por debajo del eje real) es un comportamiento típico en superficies metálicas reales debido a heterogeneidad, rugosidad, no uniformidad de la densidad de corriente y/o presencia de capas porosas de productos de corrosión, efectos que provocan desviaciones del capacitor ideal. Por esta razón, el ajuste se realiza de forma más apropiada empleando un elemento de fase constante (CPE) en lugar de una capacitancia pura, tal como se discute en la literatura especializada de EIS aplicada a corrosión [17]. Para cuantificar los parámetros electroquímicos, los espectros se ajustaron mediante un circuito equivalente tipo Randles modificado, obteniéndose la resistencia del electrolito (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia efectiva de doble capa (C_{dl}), resumidas en la Tabla III.

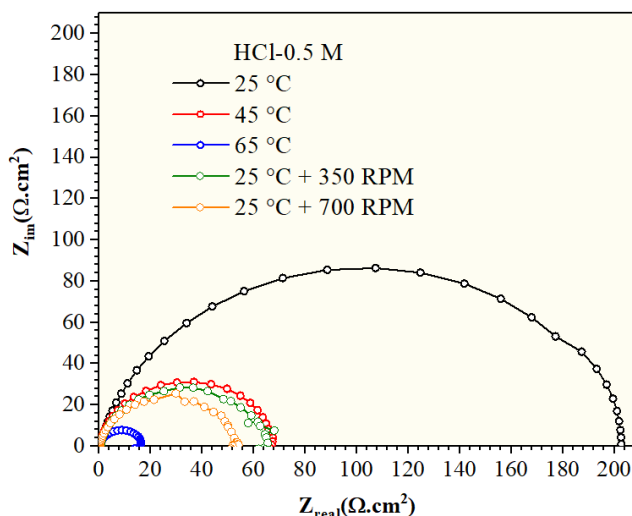


Fig. 6 Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS para el acero 2.25Cr-1Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

TABLA III
PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE EIS DEL ACERO 2.25Cr-1Mo EN SOLUCIÓN DE HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T (°C)	RPM	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^{-2}$	i_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	V_{corr} mm año^{-1}
25	0	0.64 ± 0.00	201.9 ± 3.4	180.1 ± 7.0	84.4 ± 1.4	0.98 ± 0.02
45	0	0.55 ± 0.01	62.9 ± 3.3	259.8 ± 9.5	273.0 ± 14.3	3.17 ± 0.17
65	0	0.40 ± 0.01	15.0 ± 0.5	475.2 ± 33.9	1107.2 ± 34.6	12.86 ± 0.40
25	350	0.68 ± 0.06	61.9 ± 1.2	269.3 ± 12.1	343.3 ± 6.8	3.99 ± 0.08
25	700	0.40 ± 0.05	56.4 ± 1.5	303.2 ± 11.6	426.6 ± 11.0	4.95 ± 0.13

En términos generales, R_s permanece baja y con variación limitada, lo cual es coherente con un medio altamente

conductor como HCl 0.5 M; por tanto, los cambios observados en la impedancia están dominados por la respuesta interfacial reflejada en R_{ct} y C_{dl} . Un resultado clave es la disminución marcada de R_{ct} con el incremento de la temperatura (de 201.9 a 15.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ entre 25 y 65 °C) y, en menor grado, con la agitación a 25 °C (hasta 56.4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700 rpm). Dado que $1/R_{ct}$ es proporcional a la velocidad de corrosión bajo control por transferencia de carga, esta tendencia confirma la aceleración cinética del sistema en HCl, consistente con un régimen de disolución activa y con la despolarización global de las reacciones parciales al aumentar la temperatura.

En paralelo, se observa un incremento sistemático de C_{dl} con temperatura y agitación (180 a 475 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ al subir de 25 a 65 °C), lo cual puede interpretarse como una disminución del espesor efectivo de la doble capa y/o un aumento del área electroquímicamente activa asociada a la activación de la superficie y a la intensificación de los procesos de adsorción/intercambio iónico en la interfase. Este comportamiento (típicamente $R_{ct} \downarrow$ y $C_{dl} \uparrow$ al aumentar la temperatura) ha sido reportado en estudios EIS de aceros en medios ácidos, donde el incremento térmico favorece la cinética de corrosión y modifica la estructura de la doble capa eléctrica [16,18].

Finalmente, los valores de i_{corr} y v_{corr} calculados a partir del ajuste EIS siguen la misma jerarquía observada por PDP y LPR: el efecto de la temperatura es dominante y la agitación incrementa la corrosión a 25 °C, confirmando que el fenómeno presenta un componente de transporte de masa, pero que la respuesta global permanece coherente con un control interfacial predominantemente resistivo (transferencia de carga) en las condiciones estudiadas.

D. Modulación de frecuencia electroquímica

Los espectros de intermodulación obtenidos mediante EFM para el acero 2.25Cr-1Mo en HCl 0.5 M se presentan en la Fig. 7, y los parámetros cinéticos calculados se resumen en la Tabla IV. La técnica EFM se basa en la aplicación simultánea de dos señales sinusoidales de potencial y en el análisis del espectro de corriente en el dominio de frecuencia, donde las componentes armónicas e intermodulación permiten determinar directamente i_{corr} , β_a , β_c y la velocidad de corrosión; además, incluye parámetros internos de verificación denominados factores de causalidad (CF2 y CF3) [10]. En este estudio, los valores de CF2 y CF3 permanecen próximos a los valores teóricos (≈ 2 y ≈ 3) en todas las condiciones evaluadas (Tabla IV), lo que respalda la confiabilidad de los parámetros obtenidos por EFM. Este criterio es consistente con lo reportado en la literatura: cuando CF2 y CF3 se aproximan a 2 y 3 existe una relación causal entre la señal perturbadora y la respuesta; en cambio, desviaciones importantes sugieren influencia de ruido y pérdida de validez del resultado [19].

Respecto a la influencia de la temperatura, i_{corr} aumenta significativamente de 97.9 a 330.3 y 1182.2 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ al incrementar la temperatura de 25 a 65 °C (Tabla IV), acompañado por el aumento de la v_{corr} de 1.14 a 13.73 $\text{mm} \cdot \text{año}^{-1}$. Esta tendencia confirma la aceleración cinética del

proceso corrosivo en medio ácido, en concordancia con trabajos que aplican EFM a aceros de baja aleación y reportan incrementos de I_{corr} y de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura, manteniendo CF2/CF3 cercanos a sus valores teóricos cuando las mediciones son confiables [19].

A 25 °C, la agitación del medio (350–700 rpm) incrementa i_{corr} hasta 389.8–420.6 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ y elevando la v_{corr} a 4.52–4.88 $\text{mm} \cdot \text{año}^{-1}$ (Tabla IV). Este resultado es consistente con un efecto hidrodinámico que favorece el transporte de especies hacia/desde la interfase, incrementando la velocidad instantánea de corrosión; no obstante, el efecto de la temperatura es claramente dominante, tal como se evidencia por el salto de i_{corr} a 65 °C (Tabla IV). Finalmente, la estabilidad relativa de β_a y la mayor variación de β_c bajo agitación (Tabla IV) sugieren que la hidrodinámica puede modificar el régimen catódico efectivo (y por ende la pendiente aparente), sin alterar la conclusión principal: la corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en HCl 0.5 M ocurre en régimen activo y se acelera fuertemente con la temperatura, con mediciones EFM validadas internamente por CF2/CF3 [10].

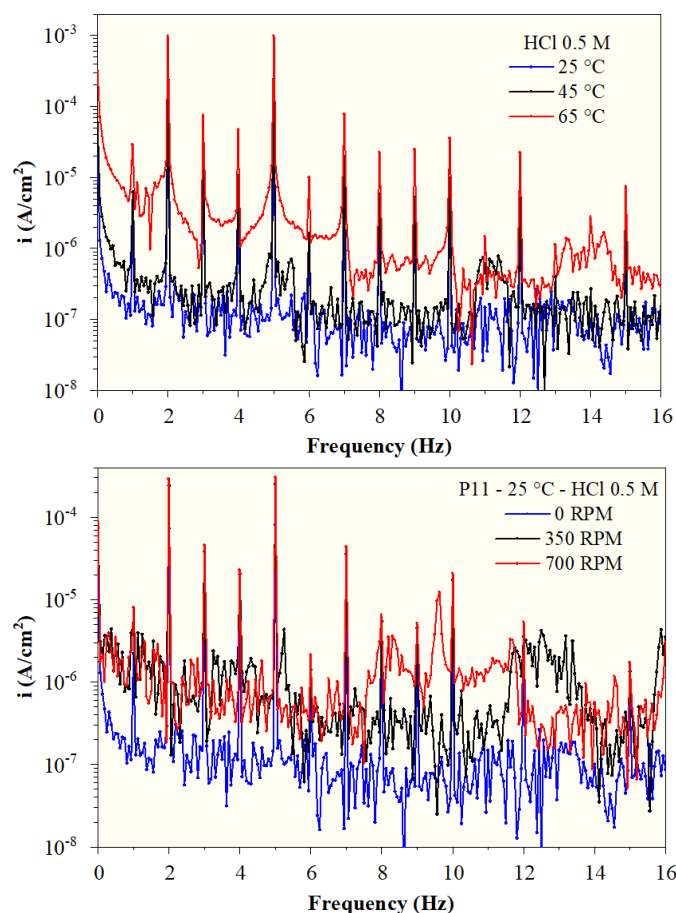


Fig. 7 Espectros de intermodulación obtenidos por EFM para el acero 2.25Cr-1Mo en solución de HCl 0.5 M bajo diferentes condiciones de temperatura y agitación.

TABLA IV

PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS POR EFM DEL ACERO 2.25Cr-1Mo EN HCL 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONDICIONES DE AGITACIÓN.

T °C	RPM	i_{corr} $\mu A/cm^2$	β_a mV/dec	$-\beta_c$ mV/dec	CF ₂	CF ₃	v_{corr} mm/año
25	0	97.9 ± 1.6	62 ± 1	106 ± 3	1.95	3.07	1.14 ± 0.02
45	0	330.3 ± 6.2	65 ± 1	100 ± 2	1.98	3.32	3.49 ± 0.07
65	0	1182.2 ± 52.0	65 ± 0	94 ± 0	1.86	2.81	13.73 ± 0.60
25	350	389.8 ± 4.5	66 ± 1	188 ± 13	2.00	3.18	4.52 ± 0.05
25	700	420.6 ± 13.5	71 ± 1	250 ± 9	2.01	2.91	4.88 ± 0.16

E. Comparación de técnicas electroquímicas

La Tabla V presenta una comparación directa de las velocidades de corrosión determinadas mediante las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en este estudio. Los resultados evidencian una buena concordancia entre los métodos, observándose diferencias que permanecen dentro de un factor menor a 2, rango ampliamente aceptado para sistemas acero-medio ácido evaluados por técnicas electroquímicas independientes. Este nivel de dispersión es consistente con lo reportado en la literatura para estudios comparativos entre polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y modulación de frecuencia electroquímica [20].

La consistencia observada confirma que, a pesar de las diferencias inherentes en los principios de medición y tratamiento de datos de cada técnica, todas describen de manera coherente la cinética global del proceso corrosivo. En particular, la estrecha correlación entre los valores obtenidos por EIS y EFM respalda la confiabilidad de estas técnicas como herramientas complementarias para la evaluación de la velocidad de corrosión. En conjunto, estos resultados validan la robustez del enfoque experimental adoptado y refuerzan la fiabilidad de los datos electroquímicos utilizados para el análisis del comportamiento corrosivo del material estudiado.

TABLA V

COMPARACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN DEL ACERO 2.25Cr-1Mo 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	1.02 ± 0.01	1.12 ± 0.04	0.98 ± 0.02	1.14 ± 0.02
	45	0	3.64 ± 0.17	3.68 ± 0.29	3.17 ± 0.17	3.49 ± 0.07
	65	0	12.44 ± 0.10	15.89 ± 0.05	12.86 ± 0.40	13.73 ± 0.60
	25	350	4.11 ± 0.17	4.28 ± 0.24	3.99 ± 0.08	4.52 ± 0.05
	25	700	4.58 ± 0.06	4.91 ± 0.19	4.95 ± 0.13	4.88 ± 0.16

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

El incremento de la temperatura produce un aumento marcado de la cinética de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en el medio ácido evaluado, tal como se evidencia por el incremento sistemático de v_{corr} estimado mediante las cuatro técnicas electroquímicas (PDP, LPR, EIS y EFM) bajo condición estancada (0 rpm). En particular, v_{corr} aumenta desde valores cercanos a ~1 mm·año⁻¹ a 25 °C hasta valores del orden

de 12–16 mm·año⁻¹ a 65 °C, confirmando que la temperatura actúa como el factor dominante de aceleración del proceso. Para cuantificar esta dependencia, se aplicó la relación tipo Arrhenius, ampliamente usada en corrosión en medios ácidos (hidrógeno-despolarización), donde la velocidad de corrosión crece exponencialmente con la temperatura:

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

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.

Esta formulación es consistente con la literatura, que describe una dependencia Arrhenius del proceso corrosivo en ácido y permite estimar una energía de activación efectiva E_a . [9,14]. Usando los valores de v_{corr} a 25, 45 y 65 °C (0 rpm) de cada técnica (Tablas I–IV), el ajuste $\ln(v_{corr})$ vs $1/T$ mostró un comportamiento prácticamente lineal (coherente con Arrhenius), obteniéndose energías de activación aparentes muy consistentes entre métodos como se muestra en la Tabla VI.

TABLA VI

PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MODELO DE ARRHENIUS PARA LA CORROSIÓN DEL ACERO 2.25Cr-1Mo 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	52.29	1.47 x 10 ⁹	0.99931
	EFM	51.98	1.38 x 10 ⁹	0.99117
	EIS	53.72	2.41 x 10 ⁹	0.99245
	LPR	55.33	5.23 x 10 ⁹	0.99088

En términos comparativos, los valores obtenidos (~52–55 kJ·mol⁻¹) se ubican en el orden de magnitud esperado para la corrosión de aceros en HCl reportada en la literatura; por ejemplo, se ha señalado que energías efectivas de activación en HCl suelen agruparse alrededor de ~60 kJ·mol⁻¹, con rangos que pueden variar según el material y las condiciones experimentales [9,14].

IV. CONCLUSIONES

1. El acero de baja aleación 2.25Cr-1Mo (ASTM A335 P22) presenta un comportamiento de disolución activa en solución de HCl 0.5 M bajo todas las condiciones evaluadas, sin evidencia de formación de una región pasiva estable. Este comportamiento fue consistentemente observado mediante las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y modulación de frecuencia electroquímica.
2. La temperatura es el factor dominante que controla la cinética de corrosión del acero en el medio ácido estudiado. Al incrementarse la temperatura de 25 a 65 °C, la velocidad de corrosión aumenta de manera significativa, pasando de valores del orden de 1 mm·año⁻¹ hasta aproximadamente 12–16 mm·año⁻¹, según la técnica electroquímica empleada. Este incremento se asocia a la aceleración de las

reacciones electroquímicas de disolución anódica del hierro y de evolución de hidrógeno.

3. La agitación del medio corrosivo a 25 °C incrementa la velocidad de corrosión respecto a la condición estancada, evidenciando la influencia de la hidrodinámica sobre el proceso. Sin embargo, su efecto resulta menos pronunciado que el térmico, lo que indica que, en las condiciones estudiadas, la corrosión está gobernada principalmente por un control cinético de transferencia de carga con una contribución secundaria del transporte de masa.
4. Los resultados obtenidos por EIS muestran diagramas de Nyquist caracterizados por un único arco capacitivo deprimido, adecuadamente descritos mediante un circuito equivalente tipo Randles modificado, lo que confirma que el proceso corrosivo está controlado predominantemente por transferencia de carga en la interfase metal-solución. La disminución sistemática de la resistencia a la transferencia de carga con el aumento de la temperatura y la agitación es coherente con el incremento observado en las velocidades de corrosión.
5. La comparación entre las velocidades de corrosión determinadas por PDP, LPR, EIS y EFM evidencia una buena concordancia entre técnicas, con discrepancias dentro de rangos aceptables para sistemas acero-medio ácido. El análisis cinético basado en el modelo de Arrhenius permitió estimar energías de activación aparentes entre 52 y 55 kJ·mol⁻¹, confirmando que la corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en HCl 0.5 M es un proceso activado térmicamente. Estos resultados aportan criterios cuantitativos relevantes para la evaluación del daño por corrosión durante procesos de limpieza química ácida en componentes de caldera y sistemas de generación de vapor.

REFERENCIAS

- [1] K. Li and Y. Zeng, "Corrosion of heat exchanger materials in co-combustion thermal power plants," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161, Art. no. 112328, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112328>.
- [2] Z. Wei, X. Liang, L. Wang, Z. Yuan, and L. Wu, "Practical limitations in improving power generation efficiency: Challenges of boiler materials and the response of heat resistant steel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 222, Art. no. 115973, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115973>.
- [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] 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.
- [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.a0004143>.
- [6] A.C. Mureșan, 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] A.A. El-Meligi and N. Ismail, "Hydrogen evolution reaction of low carbon steel electrode in hydrochloric acid as a source for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 91-97, January 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.026>.
- [9] M. A. Amin, G. A. M. Mersal, and Q. Mohsen, "Monitoring corrosion and corrosion control of low alloy ASTM A213 grade T22 boiler steel in HCl solutions," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 223-229, 2011, [doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.040](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.040).
- [10] H. T. M. Abdel-Fatah, A. A. M. Hassan, M. M. Shetify, H. E. E. El-Sehiety, H. S. Abdel-Samad, and K. M. Zohdy, "Effect of Cr and Mo on the corrosion behavior of some low alloy steels in acidic media," *Chemical Science Review and Letters*, vol. 1, no. 2, pp. 45-52, 2012.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.
- [14] 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, January 2003, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [15] 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, January 2025, <https://doi.org/10.3390/surfaces8010010>.
- [16] N. Zavaleta-Gutiérrez, L. Alvarado-Loyola, E. Polo-Briceño, and N. Nique-Gutiérrez, "Kappa/iota carrageenan as a green corrosion inhibitor for 2.25Cr-1Mo steel corrosion in 1 M HCl solution," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 12, no. 4, pp. 1906-1938, November 2023, [doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-4-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-26).
- [17] 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), pp. 1847-1853, 1999, <https://doi.org/10.1149/1.1391854>.
- [18] 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, March 2021, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109195>.
- [19] H. T. M. Abdel-Fatah, M. M. Kamel, S. A. M. Rashwan, S. M. Abd El-Wahaab, and A. A. M. Hassan, "Corrosion behavior of some low chromium-molybdenum steels in sulphamic acid," *Chemical Science Review and Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 18-24, 2012.
- [20] 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>.