

Monitoreo por Resistencia de Polarización Lineal

Introducción

La técnica electroquímica, comúnmente referida como la técnica LPR o de Resistencia de Polarización Lineal, es el único método para el monitoreo de la corrosión que permite medir las tasas de corrosión de forma directa, en tiempo real. Aunque está limitado su uso a medios conductivos líquidos, el tiempo de respuesta y la calidad de los datos que aporta esta técnica es claramente superior, donde sea aplicable, frente a todos los otros medios de monitoreo de la corrosión.

La técnica LPR es particularmente útil como un método de rápida identificación de la tasa de corrosión presente y el efecto de las acciones tomadas contra ésta, prolongando así la vida útil de la planta. Esta técnica es utilizada para un máximo efecto, cuando es instalada como un continuo sistema de monitoreo.

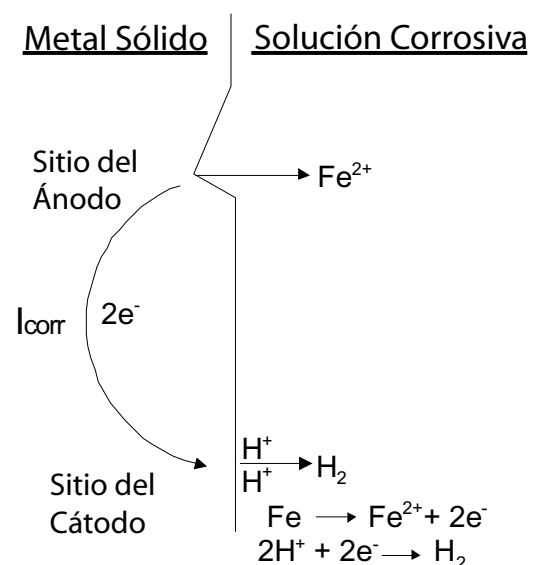
Esta técnica ha sido utilizada exitosamente por más de 30 años, en casi todos los tipos de ambientes corrosivos acuosos. Algunas de las aplicaciones más comunes son:

- Sistemas de agua de enfriamiento
- Sistemas secundarios de recuperación.
- Sistemas de tratamiento y distribución de agua potable.
- Aminas dulcificantes
- Sistemas de tratamiento de aguas residuales
- Procesos de extracción mineral
- Industrial papelera
- Producción de hidrocarburos con agua libre.

PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

Cuando un electrodo metálico o de aleación es inmerso en un líquido electrolíticamente conductivo con suficiente poder oxidante, éste se empezará a corroer a través de un fenómeno típico electroquímico. Este proceso involucra dos reacciones simultáneas y complementarias.

En la zona anódica, el metal molecular empezará a pasar a través de la superficie sólida hacia la solución adyacente, y de esta forma, deja un excedente de electrones en la superficie metálica. El exceso de electrones fluirá a las zonas cercanas adyacentes, designadas como áreas catódicas, las cuales serán oxidadas por los agentes oxidantes del líquido corrosivo. Como ejemplo, se presenta un diagrama que ilustra el hierro disolviéndose en una solución ácida.



La corriente de corrosión (ICORR), generada del flujo de electrones de la zona anódica a la catódica, puede ser usada para calcular la tasa de corrosión, mediante la aplicación de una versión modificada de la Ley de Faraday

$$C = ((ICORR \times E) / (A \times D)) \times 128,67$$

Donde,

C = Tasa de corrosión (MPY)

E = Peso equivalente del metal en corrosión

A = Área del electrodo en corrosión

d = Densidad del metal en corrosión

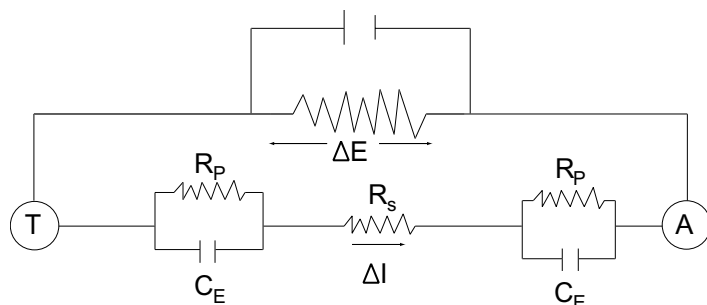
Sin embargo, las áreas anódicas y catódicas simultáneamente intercambian su posición, y ellas existen dentro de una superficie conductiva, haciendo la medición directa de la corriente ICORR imposible. Un pequeño diferencial de potencial (ΔE) aplicado externamente produce un flujo de corriente medible (ΔI) en el electrodo en corrosión. El comportamiento de esta corriente externa aplicada es gobernado, así como la corriente ICORR, por el grado de dificultad con el cual el proceso de corrosión entre el ánodo y el cátodo se esté dando. A mayor dificultad, menor sería el valor de la corriente ICORR y menor el valor de ΔI en forma proporcional. De hecho, a pequeñas magnitudes de ΔE , el valor de ΔI es directamente proporcional a ICORR, y por lo tanto, a la tasa de corrosión. Esta relación está formulada teóricamente por la ecuación Stern-Geary:

$$\Delta E / \Delta I = \frac{ba \cdot bc}{2,3 \cdot ICORR \cdot (ba + bc)}$$

Los números ba y bc son constantes empíricas, las constantes Tafel, pero la relación puede ser expresada de forma más simple de la siguiente manera:

$$ICORR = \frac{\Delta I}{\Delta E} \cdot Const$$

El valor de $\Delta E / \Delta I$ es conocido como Resistencia de Polarización. En principio, es un medido de forma más simple colocando un segundo electrodo auxiliar en el líquido, y conectándolo con un electrodo de prueba, a través de una fuente de energía externa. Esta configuración, se ilustra en el diagrama siguiente:



RP = Resistencia de Polarización
 RS = Resistencia de la Solución
 CE = Capacitancia del Electrodo

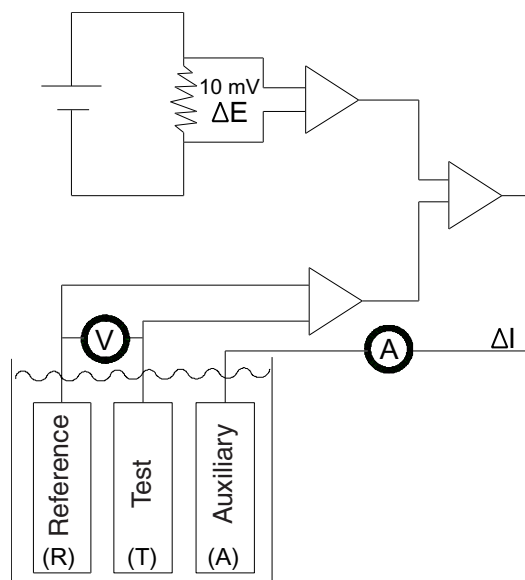
En el diagrama anterior, R_P es la resistencia de polarización, R_S es la resistencia de la solución y C_E es la capacitancia de los electrodos. El potencial aplicado, en la medición simple de dos electrodos, es requerido para obtener la resistencia de la solución así como la de polarización originada de las reacciones corrosivas. Consecuentemente, la resistencia de polarización será sobrestimada por ΔI (R_s), y la tasa de corrosión deberá ser deducida por extensión siguiendo la siguiente ecuación:

$$C_M = \frac{C_A \cdot 2R_P}{2R_P + \Delta I \cdot (R_s)}$$

Donde C_M es la tasa de corrosión medida y C_A es la verdadera tasa de corrosión.

El error en la resistencia de la solución es despreciable en casi todos los casos exceptuando los casos poco frecuente en el que los dos electrodos metálicos sean expuestos a ambientes con una baja corrosión y una baja resistencia de la solución.

Para este caso, Metal Samples ha desarrollado un método de medición de tres electrodos, llamada la técnica PAIRTM. Esta técnica utiliza circuitos separados para la medición de ΔI y ΔE . El circuito con el cual se realiza la medición de ΔE , es hecha usando una impedancia de entrada extremadamente alta. De esta manera, la resistencia de la solución tendría un efecto insignificante en el valor del potencial aplicado al electrodo de prueba. Los basamentos de esta técnica son ilustrados en la siguiente figura.

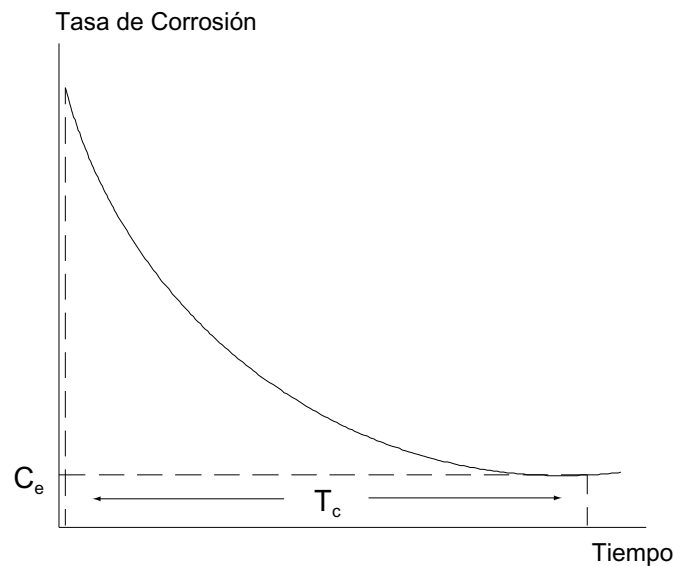


Cuando una medición es hecha, el instrumento PAIRTM o de tres electrodos anulará cualquier diferencia de potencial residual entre el electrodo de referencia (R) y el electrodo de prueba (T). La corriente que fluiría desde el electrodo auxiliar (A) hasta el electrodo de prueba, se vería incrementada hasta que el electrodo de prueba alcance los 10mV con respecto al electrodo de referencia. La corriente (ΔI) requerida para mantener este potencial de 10mV es proporcional a la tasa de corrosión del electrodo de prueba.

El voltaje de polarización de 10mV, que es utilizado por las probetas de tres electrodos, ha sido seleccionado dentro de los límites en los cuales se mantiene una relación lineal entre la ICORR y el diferencial $\Delta E/\Delta I$. Adicionalmente, este valor es suficientemente pequeño para no causar una interrupción permanente y significativa en el proceso de corrosión natural, de tal manera que la medición pueda seguir considerándose válida.

La lectura del instrumento es dada directamente en “mils por año”. La constante de proporcionalidad incorporada en el instrumento PAIRTM es un valor empírico, determinado a través de la comparación de los valores $\Delta E/\Delta I$ con las mediciones de pérdida de espesor de cientos de aleaciones en cientos de sistemas.

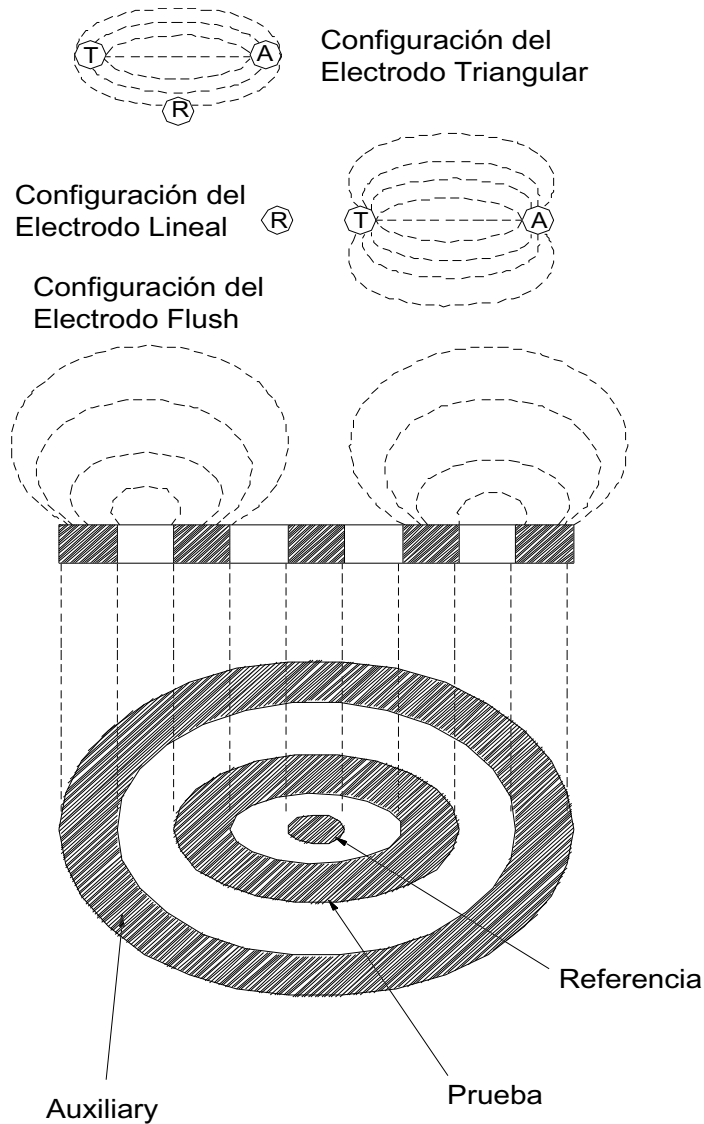
La medición de la tasa de corrosión presenta un comportamiento de declive, debido a los efectos capacitivos que existen, en cierta medida, en todas las superficies de todos los electrodos de corrosión. La curva de este comportamiento es mostrada en la figura siguiente.



El valor real de la tasa de corrosión, es el valor de equilibrio C_e , que se establece después de transcurrido el intervalo de tiempo T_c . Este lapso de tiempo puede variar entre 30 segundos a varias horas, dependiendo de las características específicas del metal y del ambiente. Debido a que este decaimiento o declive es asintótico, incluso en los sistemas con una inercia capacitiva extrema, la mayoría de las mediciones prácticas pueden ser concluidas entre los 0.5-20 minutos de duración. Una función variable llamada “time cycle” es incorporada en el instrumento automático de medición de probetas PAIRTM, para ajustar este retardo capacitivo.

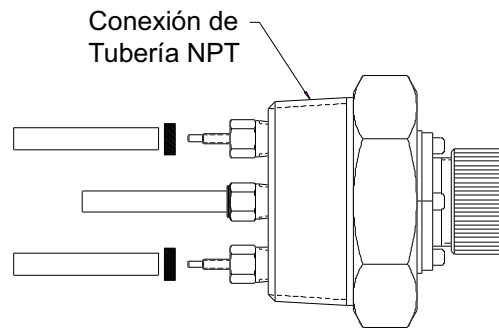
SELECCIÓN DEL ELEMENTO / PROBETA

Las probetas de tres electrodos están disponibles con una configuración triangular de sus pines y en un arreglo tipo plano o razante de anillos concéntricos. Cuando la resistencia de la solución alcanza valores extremadamente altos ($10\text{k}\Omega/\text{cm}$), la selección de alguna de estas configuraciones es importante. Esto se debe al efecto propagatorio producido por la alta resistividad en el campo de corriente entre el electrodo de prueba y el electrodo auxiliar, afectando el potencial del electrodo de referencia. Este efecto es ilustrado a continuación.



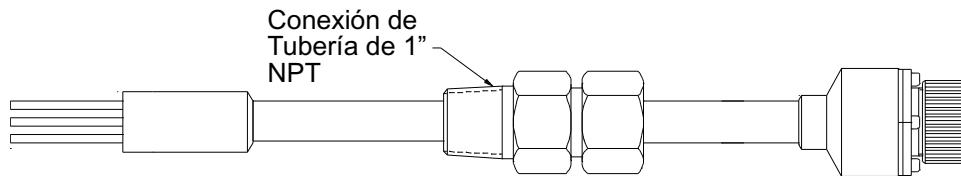
Una configuración lineal de los pines-electrodos sería menos afectada por esta corriente de interferencia que en la configuración triangular. La configuración de electrodos anillos concéntricos y razantes son esencialmente inmunes de esta corriente de inferencia, debido a la mutua interferencia de los campos de corriente en cuadrantes opuestos del disco. Como una guía aproximada, un arreglo triangular de electrodos debe ser utilizado en soluciones cuya resistencia no sobrepase los $10\text{k}\Omega/\text{cm}$, y la configuración lineal debe usarse hasta los $50\text{k}\Omega/\text{cm}$. En principio, el arreglo de discos razantes opera satisfactoriamente siempre que el ambiente presente alguna conductancia electrolítica, con un límite práctico de hasta $500\text{k}\Omega/\text{cm}$. Es por ello que la configuración de los electrodos es de suma importancia en la selección de una probeta, dependiendo de su futura aplicación.

Muchos otros criterios para la selección de la probeta, relacionados con las características físicas del sistemas, como temperatura y presión, así como las facilidades de inserción / remoción, deben ser tomados en cuenta. Metal Samples ofrece una amplia variedad de tipos de probetas, adecuadas para cada necesidad. El cuerpo de la probeta más simple es la versión de longitud fija, la cual es ilustrada a continuación.



Probeta de Longitud Fija Tipo PAIR™

Típicamente equipado con un conector NPT, la probeta de tres electrodos es enroscado en sitio. La instalación de la probeta requiere la despresurización del sistema, a menos que se emplee un mecanismo de aislamiento. Existen versiones de esta probeta con conectores de 1" NPT, 1 1/2" NPT y 2" NPT, para una presión de operación máxima de 3.600 psi. Existe también una versión de probeta de longitud ajustable, mostrada a continuación, con la cual se puede graduar la profundidad de inserción de los electrodos dentro del sistema, hasta presiones de 1.500 psi.



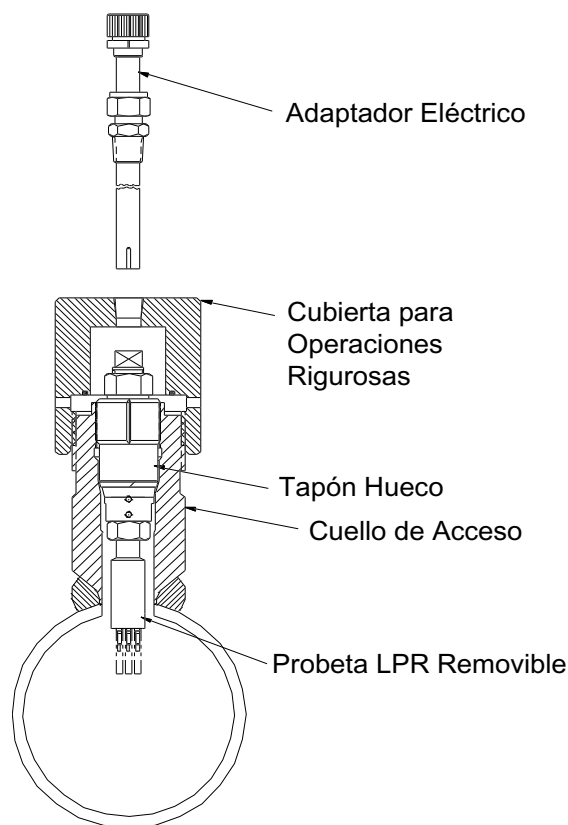
Probeta de Longitud Ajustable Tipo PAIR™

Las probetas retractables, fabricadas con un parking gland de 1" FNPT, también están disponibles. Usando en conjunto con una válvula tipo bola de paso completo de 1", estas probetas pueden ser insertadas y removidas sin despresurizar el sistema, hasta presiones de 1.500 psi.

Las probetas retractables pueden ser suministradas con una estructura de seguridad que prevenga el retroceso brusco de el tubo de inserción, producido por la presión del sistema, y puede ayudar en el proceso de inserción y remoción en operaciones sobre los 250 psi.

Para operaciones de inserción y remoción a altas presiones de operación Metal Samples provee las probetas removibles. Estas probetas pueden ser insertadas y removidas sin despresurización del sistema, en operaciones hechas hasta los 3.600 psi, y haciendo uso de una herramienta especial de remoción o "retrieval tool" y una válvula de servicio, así como de un sistema de acceso especial descrito en la sección de Sistemas de Acceso para Alta Presión en este catálogo.

El acople de la probeta se ilustra en la figura siguiente.



Todos los cuerpos de las probetas comentadas son para uso industrial, y están construidas de acero inoxidable AISI 316L. De esta forma, las probetas cumplen con los requerimientos establecidos en la norma NACE MR-0175. Adicionalmente, las probetas PAIR™ poseen un conector eléctrico sellado con vidrio, el cual tiene un rango de operación de hasta 6000 psi, haciéndolo a prueba de fallas.

Metal Samples también provee diferentes tipos de probetas y celdas, dispositivos y otros elementos para la investigación de laboratorio.

INSTRUMENTACIÓN

Metal Samples ofrece una amplia variedad de instrumentos para la lectura de las probetas LPR, para ubicarse en cualquier tipo de aplicación. Los productos instrumentales ofrecidos incluyen:

- Unidades portátiles alimentados con baterías (con o sin memoria)
- Unidades automáticas de un canal
- Unidades multicanales
- Transmisores para la distribución de los datos en señales de 4-20 mA.
- Instrumentos multifuncionales.

ELECTRODOS DE REEMPLAZO

El reemplazo de los electrodos o elementos por el usuario es una característica única de las probetas Metal Samples. El cambio de los electrodos en el campo se puede ejecutar de forma rápida y sencilla, sin utilizar ninguna herramienta o técnica especial.

La sustitución de electrodos corroídos o contaminados por electrodos nuevos del mismo material es una práctica que puede aprovecharse para evaluar los cambios en las condiciones del proceso, así como la efectividad de los inhibidores.

El uso de los electrodos de reemplazo para la medición de la pérdida de peso es una atractiva posibilidad para muchos experimentos. El hecho es que tanto los métodos de polarización y gravimétricos son hechos de los mismos materiales, para permitir las evaluaciones comparativas.

Las áreas superficiales de los diferentes metales y aleaciones son calculadas para compensar las variaciones en la actividad química y densidad. Los electrodos son vendidos por unidades. En la mayoría de los casos, los electrodos utilizados deberán ser del mismo metal o aleación; sin embargo, algunos usuarios pueden desear variar los electrodos. Cada electrodo es empaquetado en un sobre inhibidor de la corrosión. Los electrodos pueden ser hechos de muchas aleaciones, suplidas por Metal Samples o incluso por el usuario, a través de muestras que Metal Samples puede trabajar para hacer electrodos especiales.

Metal Samples Corrosion Monitoring Systems

A Division of Alabama Specialty Products, Inc.

152 Metal Samples Rd., Munford, AL 36268 Phone: (256) 358-4202 Fax: (256) 358-4515

E-mail: msc@alspi.com Internet: www.metalsamples.com

Houston Office: 8811 Kensington Court, LaPorte, TX 77571 Phone: (281) 471-2777 Fax: (281) 471-3405