

**ESTUDIO DE RESISTENCIA AL DESGASTE Y CORROSIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE CRSIN SOMETIDOS A LA ACCIÓN DE UN
FLUIDO DINÁMICO**

JOSÉ JULIÁN VILLATE CORREDOR



**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE POSGRADOS
TUNJA
2019**

**ESTUDIO DE RESISTENCIA AL DESGASTE Y CORROSIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE CRSIN SOMETIDOS A LA ACCIÓN DE UN
FLUIDO DINÁMICO**

JOSÉ JULIÁN VILLATE CORREDOR

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL
TÍTULO DE DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

**DIRECTOR
PhD. ENRIQUE VERA LOPEZ**



**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE POSGRADOS
TUNJA
2019**

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Tunja 12,11,2019

DEDICATORIA

A Dios y a mi familia que estuvieron todo el tiempo apoyándome en la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A: PhD. ENRIQUE VERA LÓPEZ, Universidad pedagógica y Tecnológica de Colombia. Director del proyecto.

A: PhD. JHON JAIRO OLAYA, Universidad Nacional de Colombia.

A: PhD. YANETH PINEDA TRIANA, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

A: Mg. OSCAR JAVIER GOMEZ PUENTES, INCITEMA, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

A: Mg. FABIO VALLEJO, Laboratorio de Tratamientos Térmicos - Universidad Nacional de Colombia

A: Los ingenieros de la facultad que de una u otra manera aportaron al buen término del proyecto

A: Todas las personas del INCITEMA que aportaron sus conocimientos para el desarrollo de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

1	OBJETIVOS.....	17
1.1	OBJETIVO GENERAL:	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	17
2	MARCO REFERENCIAL	18
2.1	CARACTERÍSTICAS HIDRODINÁMICAS	18
2.2	TUBERIA API 5CT N80	21
2.3	RECUBRIMIENTOS	21
2.3.1	Deposición física en fase vapor (Physical Vapor Deposition PVD).....	23
2.3.2	Recubrimientos en CrSiN.	25
2.4	TRIBOLOGIA DE LOS MATERIALES	29
2.4.1	Erosión.....	32
2.4.2	Fricción.	29
2.4.3	Lubricación	29
2.4.4	Desgaste	29
2.4.5	Pin on Disc.....	32
2.5	CORROSIÓN	34
2.5.1	Corrosión Electroquímica.....	35
2.5.2	Ley de Faraday:	36
2.5.3	Técnicas Electroquímicas	36
2.5.4	Electrodo Cilindro Rotatorio.	41
2.6	EROSIÓN – CORROSIÓN.....	45
2.7	DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL	46
2.7.1	Ecuaciones de fundamentales de calculo	46
2.7.2	Modelos de cálculo de flujo turbulento.....	49
2.7.3	Teoría de la Discretización	54
2.7.4	Ecuaciones de Modelo de Volúmenes Fraccionales	61
2.7.5	Ecuaciones de impulso fluido-sólido.....	62
2.7.6	Modelos de colisión particular.....	65
2.7.7	Ecuaciones empíricas para la velocidad de la arena.....	66
2.7.8	Concentración del Área Interfacial	66
2.7.9	Funciones de barrera estándar	67
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	74
3.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	75
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO	75
3.3	APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO EN CrSiN	76
3.4	CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	79
3.4.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	79
3.4.2	Espesor y composición química del Recubrimiento	79
3.4.3	Nanoduerza	80
3.5	DETERMINACIÓN DE TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS PARTICULAS:.....	81

3.6	PROPIEDADES FÍSICAS DEL ELECTROLITO.....	81
3.7	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	82
3.7.1	Pin on Disc.....	82
3.7.2	Electrodo Cilindro Rotatorio	85
4	RESULTADOS OBTENIDOS.....	87
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO	87
4.1.1	Composición Química.	87
4.1.2	Microestructura	88
4.1.3	Microdureza	88
4.1.4	Análisis DRX.....	89
4.2	CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO.....	90
4.2.1	Análisis DRX.....	90
4.2.2	Nanodureza	97
4.2.3	Espesor	98
4.2.4	Composición.....	98
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LA SÍLICE.....	101
4.3.1	Morfología de la Sílice.....	101
4.3.2	Tamaño y distribución de las partículas.....	102
4.4	RESULTADOS EROSIÓN - CORROSIÓN	103
4.4.1	Curvas Tafel.....	103
4.4.2	Densidad de Corriente Límite.	111
4.4.3	Análisis Diagramas De Nyquist.....	115
4.4.4	Pin un Disc.....	120
4.4.5	Electrodo Cilindro Rotatorio	135
5	ANÁLISIS HIDRÁULICO DEL SISTEMA	162
5.1	MODELACIÓN HIDRÁULICA ELECTRODO CILINDRO ROTATORIO.....	162
5.1.1	Materiales	163
5.1.2	Parámetros empleados en la simulación	164
5.1.3	Impulso fluido solido.....	167
5.1.4	Modelo de colisión particular	167
5.1.5	Funciones de barrera estándar y condiciones de frontera.....	167
5.1.6	Resultados obtenidos.....	169
5.1.7	Correlaciones Velocidad de corrosión	174
5.2	ANÁLISIS DE CORRELACIONES.....	179
5.2.1	Correlaciones Existentes	179
5.2.2	Correlaciones Establecidas.....	194
6	CONCLUSIONES.....	197
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Procedimiento Sputtering.....	24
Figura 2 Desgaste Abrasivo	31
Figura 3 Curva de polarización potenciodinámica	37
Figura 4 Determinación de Rp	38
Figura 5 Circuito Equivalente	40
Figura 6 Diagrama de Nyquist	40
Figura 7 Diagrama de Bode.....	41
Figura 8 Tipos de Mallas.....	56
Figura 9 Formación de Cadenas de Esfuerzo	63
Figura 10 Relación altura presión fase sólida	64
Figura 11 Rugosidad Equivalente.....	72
Figura 12 Diagrama de Flujo	74
Figura 13 Probetas trabajadas	75
Figura 14 Equipos Pulido de Probetas.....	75
Figura 15 Equipos Caracterización del Sustrato.....	76
Figura 16 Magnetron Sputtering Balanceado	76
Figura 17 Principales Componentes Magnetron Sputtering.....	77
Figura 18 Equipo de Rotación Horizontal	78
Figura 19 Difractómetro Rayos X.....	79
Figura 20 Equipo de Corte Hoja de Diamante	80
Figura 21 Equipo Carl ZEISS EVO MA10 – SEM y EDS	80
Figura 22 Nanodurómetro Hysitron TI 750 UBI.....	81
Figura 23 Mastersizer 3000	81
Figura 24 Montaje Pin on Disc.....	83
Figura 25 Celda Tribocorrosión.....	83
Figura 26 Montaje Electrodo Cilindro Rotatorio	85
Figura 27 Requerimiento Técnicos noma API SPC 5CT	87
Figura 28 Microestructura acero N80.....	88
Figura 29 Perfil de microdurezas	89
Figura 30 Patrón de respuesta acero N80	89
Figura 31 Picos de difracción acero N80 – patrón teórico	90
Figura 32 Patrones encontrados configuración Bragg Brentano	91
Figura 33 Detalle picos teóricos CrSiN	92
Figura 34 Patrones encontrados configuración Película Delgada	92
Figura 35 Patrones recubrimiento configuración Bragg Brentano.....	93
Figura 36 Patrones CrSiN obtenidos – Hierro y CrSiN teóricos.....	94
Figura 37 Detalle patrones obtenidos y teórico – Bragg Brentano.....	94
Figura 38 Pico predominante configuración Bragg Brentano.....	95
Figura 39 Patrón recubrimiento configuración Película Delgada	95
Figura 40 Patrones CrSiN obtenidos – Hierro y CrSiN teóricos Película Delgada	96
Figura 41 Pico predominante configuración Película Delgada.....	96
Figura 42 Celda Unitaria CrN.....	97
Figura 43 Corte transversal recubrimiento CrSiN	98

Figura 44 Imagen SEM Sustrato.....	99
Figura 45 Composición EDX Sustrato	99
Figura 46 Sección transversal interface acero - CrSiN	100
Figura 47 Composición EDX Recubrimiento.....	100
Figura 48 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,05mm.....	101
Figura 49 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,10mm.....	102
Figura 50 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,15mm.....	102
Figura 51 Distribución de Tamaños Muestras de Arena Sílice	103
Figura 52 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,05mm.....	104
Figura 53 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,1mm.....	105
Figura 54 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,15mm.....	105
Figura 55 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,05mm.....	106
Figura 56 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,1mm.....	107
Figura 57 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,15mm.....	108
Figura 58 Comportamiento generalizado curvas de polarización potenciodinámica en función de la temperatura del sistema	110
Figura 59 Comportamiento característico de polarización potenciodinámica en función de la velocidad de rotación.....	110
Figura 60 Comportamiento característico curvas de polarización potenciodinámica en función del tamaño de las partículas.....	111
Figura 61 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,05mm.....	112
Figura 62 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,1mm.....	113
Figura 63 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,15mm.....	113
Figura 64 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,05mm.....	114
Figura 65 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,1mm.....	114
Figura 66 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,15mm.....	115
Figura 67 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,05mm.....	115
Figura 68 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,1mm.....	116
Figura 69 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,15mm.....	116
Figura 70 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,05mm.....	117
Figura 71 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,10mm.....	118
Figura 72 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,15mm.....	119
Figura 73 Tasa de desgaste tamaño de partícula constante	122
Figura 74 Tasa de desgaste velocidad constante.....	123
Figura 75 Comportamiento coeficiente de fricción	126
Figura 76 Coeficiente de fricción tamaño de partícula constante.....	127

Figura 77 Coeficiente de fricción velocidad constante	128
Figura 78 Velocidad de corrosión	129
Figura 79 Resistencia a la polarización	130
Figura 80 Potencial de circuito abierto.....	131
Figura 81 Huella generada CrSiN	132
Figura 82 Arrastre de material – comportamiento dúctil	133
Figura 83 Arrastre de material presentado	133
Figura 84 Huella generada con partículas de 0.15mm velocidad 400prpm y 25°C	134
Figura 85 Corriente de corrosión CrSiN temperatura 25°C.....	136
Figura 86 Corriente de corrosión CrSiN temperatura 45°C.....	137
Figura 87 Corriente de corrosión CrSiN función del tamaño de partículas temperatura 25°C.....	138
Figura 88 Corriente de corrosión CrSiN función del tamaño de partículas temperatura 45°C.....	139
Figura 89 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,05mm.....	140
Figura 90 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,10mm.....	141
Figura 91 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,15mm.....	142
Figura 92 Velocidad de corrosión en función del tamaño de la partícula T 25°C.	144
Figura 93 Velocidad de corrosión en función del tamaño de la partícula T 45°C.	145
Figura 94 Velocidad de corrosión en función de la velocidad T 25°C.....	146
Figura 95 Velocidad de corrosión en función de la velocidad T 45°C.....	147
Figura 96 Velocidad de corrosión en función de la temperatura para sistemas con partículas de 0,05mm	148
Figura 97 Velocidad de corrosión en función de la temperatura para sistemas con partículas de 0,1mm	149
Figura 98 Velocidad de corrosión en función de la temperatura con partículas de 0,15mm.....	150
Figura 99 Imagen SEM velocidad 1250rpm tamaño de partículas 0,1mm.....	152
Figura 100 Imagen SEM velocidad 1250 tamaño de partículas 0,15mm.....	153
Figura 101 Imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0.15mm.....	153
Figura 102 Imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0.15mm.....	154
Figura 103 Detalle imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0,15mm	154
Figura 104 Imagen SEM velocidad 250rpm tamaño 0.10mm a 25°C	155
Figura 105 Imagen SEM velocidad 250rpm tamaño 0.10mm a 45°C	155
Figura 107 Imagen SEM con temperatura de 25°C velocidad de 2000rpm y tamaño de partículas de 0.15mm	156
Figura 108 Imagen SEM a 45°C velocidad de 2000rpm y tamaño de partículas de 0.15mm.....	156
Figura 109 Composición Química Superficie Probetas.....	157
Figura 110 Circuito equivalente	158
Figura 111 Modelación circuito equivalente resultados ECR.....	158

Figura 112 Modelación circuito equivalente resultados Pin on Disc	160
Figura 113 Vista general sistema Electrodo Cilindro Rotatorio	163
Figura 114 Resultado mallado estructura más fluido	164
Figura 115 Mallado polifluido	164
Figura 116 Fases y murallas presentes en la simulación	168
Figura 117 Movimiento del poli fluido a 250 rpm para partículas de 0.05mm a 25°C de temperatura.....	169
Figura 118 Trayectorias material particulado a 2000 rpm, partículas de 0.05 mm y 25°C de temperatura.....	170
Figura 119 Velocidad de las partículas en función de su tamaño V = 250 rpm ...	171
Figura 120 Velocidad de las partículas en función de su tamaño V = 1250 rpm .	172
Figura 121 Velocidad de las partículas en función de su tamaño V = 2000 rpm .	172
Figura 122 Ajuste datos experimentales – (k) Eiseberg T 25°C	180
Figura 123 Ajuste datos experimentales – (k) Newman T 25°C	180
Figura 124 Ajuste datos experimentales – (k) Wranglen T 25°C	181
Figura 125 Ajuste datos experimentales – (k) Eiseberg T 45°C	182
Figura 126 Ajuste datos experimentales – (k) Newman T 45°C	182
Figura 127 Ajuste datos experimentales – (k) Wranglen T 45°C	183
Figura 128 Ajuste datos experimentales – (iL) Eiseberg T 25°C	184
Figura 129 Ajuste datos experimentales – (iL) Newman T 25°C	184
Figura 130 Ajuste datos experimentales – (iL) Wranglen T 25°C	185
Figura 131 Ajuste datos experimentales – (iL) Eisemberg T 45°C	186
Figura 132 Ajuste datos experimentales – (iL) Newman T 45°C	186
Figura 133 Ajuste datos experimentales – (iL) Wranglen T 45°C	187
Figura 134 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 25°C.....	188
Figura 135 Ajuste datos experimentales – (Sh) Newman T 25°C.....	188
Figura 136 Ajuste datos experimentales – (Sh) Wranglen T 25°C.....	189
Figura 137 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 45°C.....	190
Figura 138 Ajuste datos experimentales – (Sh) Newman T 45°C.....	190
Figura 139 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 45°C.....	191
Figura 140 Ajuste datos experimentales – (τ_w) Eisemberg T 25°C.....	192
Figura 141 Ajuste datos experimentales – (τ_w) Eisemberg T 45°C.....	193

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas acero N80.....	21
Tabla 2 Parámetros Experimentados Aplicación de Recubrimientos.....	78
Tabla 3 Propiedades del Electrolito	82
Tabla 4 Relación Pruebas Pin on Disc.....	84
Tabla 5 Relación pruebas ECR.....	85
Tabla 6 Resultados Emisión de Chispa	87
Tabla 7 Dureza sustrato.....	88
Tabla 8 Resultados Nanodureza CrSiN	97
Tabla 9 Composición Sustrato	99
Tabla 10 Composición Recubrimiento	100
Tabla 11 Corriente de corrosión promedio con y sin recubrimiento temperatura 25°C	106
Tabla 12 Corriente de corrosión promedio con y sin recubrimiento temperatura 45°C	108
Tabla 13 Corriente de corrosión promedio para diferentes temperaturas.....	109
Tabla 14 Densidad de corriente límite	112
Tabla 15 Parámetros trabajados Pin on Disc.....	120
Tabla 16 Tasa de desgaste temperatura 25°C	120
Tabla 17 Tasa de desgaste temperatura 45°C	124
Tabla 18 Valores coeficiente de fricción CrSiN	125
Tabla 19 Composición química huella generada	134
Tabla 20 Parámetros empleados pruebas Electrodo Cilindro Rotatorio	135
Tabla 21 Corriente de corrosión temperatura de 25°C (μA).....	135
Tabla 22 Corriente de corrosión temperatura de 45°C (μA).....	136
Tabla 23 Velocidad de corrosión temperatura 25°C	143
Tabla 24 Velocidad de corrosión temperatura 45°C	143
Tabla 25 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 25°C ECR.....	159
Tabla 26 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 45°C ECR.....	159
Tabla 27 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 25°C POD	160
Tabla 28 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 45°C POD	161
Tabla 29 Resultados y parámetros discretización espacial	165
Tabla 30 Modelo de turbulencia y esquemas numéricos empleados.....	166
Tabla 31 Relaciones entre fases.....	168
Tabla 32 Resultados simulación - Velocidad de partículas.....	170
Tabla 33 Volumen Fraccional	173
Tabla 34 Valores de entrada modelo de 3 regresores	175
Tabla 35 Coeficientes de regresión modelo de 3 regresores.....	175
Tabla 36 Resultados velocidad de corrosión modelo 3 regresores.....	176
Tabla 37 Correlación cruzada 3 regresores.....	177
Tabla 38 Valores de entrada modelo con 4 regresores	177
Tabla 39 Coeficientes de regresión modelo de 4 regresores.....	178
Tabla 40 Resultados velocidad de corrosión modelo de 4 regresores.....	178

Tabla 41 Correlación cruzada modelo de 4 regresores 179

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial se presentan problemas de operación de las instalaciones industriales, debido en gran parte a fallas en tuberías de conducción producidas por fenómenos de desgaste y corrosión (Roberge, 1999), (Bradford, 2001), (Andrade & Feliu, 2001) y (Broomfield, 2005), lo cual trae consigo, la interrupción en el servicio prestado asociado con posibles pérdidas humanas, ambientales, económicas y sociales tanto para la empresa como para la comunidad (Sánchez, 2009). Por lo anterior, se hace necesario reproducir en laboratorio las condiciones de funcionamiento en campo de las instalaciones con el fin de aplicar elementos de hidrodinámica avanzada al comportamiento de los materiales y estudiar de esta manera el impacto diferentes variables (como velocidad del flujo, temperatura y tamaño de partículas en suspensión) sobre el nivel de degradación de materiales empleados para la conducción de fluidos bajo condiciones reales de operación.

El comportamiento hidrodinámico de los fluidos, puede ser analizado por diferentes modelos tales como las ecuaciones de Navier Stokes, por medio de las cuales es posible describir matemáticamente el comportamiento de diferentes variables del flujo (velocidad, presión, etc), a partir de los principios de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento. Sin embargo, este modelo no puede ser resuelto de manera analítica para la totalidad de los casos debido a la complejidad de los flujos, para lo cual se hace necesario la implementación de la Dinámica de Fluidos Computacional, técnica que emplea simulaciones computacionales con métodos numéricos para determinar el comportamiento hidráulico de las variables (Villamizar, 2014), permitiendo en este caso definir la interacción de la hidrodinámica del sistema con el comportamiento de recubrimientos sometidos a la acción de flujos agresivos.

Los recubrimientos consisten en una de las más eficientes técnicas para protección de sustratos debido a que producen una barrera entre el metal y su medio ambiente, mejorando propiedades de la superficie tales como desgaste, corrosión y oxidación (Rossi, Fedrizzi, Leoni, Scardi, & Massiani, 1999). Existen gran cantidad de técnicas para realizar la deposición de recubrimientos, entre las cuales el PVD (deposición física de vapor) es de amplio uso en investigaciones debido fundamentalmente a la posibilidad de depositar una amplia variedad de materiales y compuestos, así como por el empleo de equipos y gases menos contaminantes (W. Chen, Huang, & Peng, 2015), (G. Wu, Dai, Zheng, & Wang, 2010). El sputtering corresponde a un proceso muy común de PVD, el cual se caracteriza por permitir de manera sencilla la reproducción de las condiciones del depósito, la deposición a bajas temperaturas, el empleo de gran cantidad de materiales (elementos, aleaciones, compuestos), el control de la velocidad de erosión del blanco y la generación de una buena adherencia del recubrimiento (Velasco, 2001).

Durante los últimos años (S. Li, Lian, Wu, Deng, & Xing, 2012), (Yangyang, Jun, Aihua, Jianxin, & Haibing, 2011), (Mosayebi & Hosseini, 2014), superficies revestidas con diversos compuestos han demostrado ser un método eficiente para mejorar la durabilidad de los materiales sometidos a ambientes agresivos, entre

varios tipos de modificación superficial existentes se han realizado extensas investigaciones aplicando recubrimientos vía PVD sobre diferentes sustratos con el fin de establecer su efecto sobre diferentes características de estos. Entre los resultados se destacan: la reducción en la velocidad de corrosión de aceros AISI 304, 1075 y 4140 al ser recubiertos con capas binarias de CrN/Cr (Paladines, Aperador, & Sequeda, 2010), el mejoramiento de las propiedades de resistencia a la corrosión y microporosidad de tubos de aluminio recubiertos con carbono amorfo (vía haz de iones), el mejoramiento en la resistencia a la corrosión en aceros nitrónicos 23/8N recubiertos con AlN (Shukla, Saini, Kumar, & Gupta, 2017), la disminución de la pérdida por desgaste en aceros 316L con recubrimiento en CrN sometido a agua de mar (L Shan, Wang, Zhang, Zhang, & Xue, 2016), el mejoramiento en la resistencia a la corrosión y disminución de volumen de pérdida de material en acero 316L recubierto con Ti/TiN (Naghbi, Raeissi, & Fathi, 2014). Recubrimientos de TiN han sido ampliamente utilizados debido a que han registrado una mejora considerable en la resistencia a la corrosión de los sustratos empleados (W. Chen et al., 2015), (Caliskan, Panjan, & Paskvale, 2014), recubrimientos de TiCrN aplicados sobre sustratos de acero han llegado a mejorar hasta 4 veces la resistencia a la corrosión del sustrato (Rodríguez, Gómez, González, Ortega, & Sequeda, 2013). Recubrimientos de nitruro de niobio (NbN) sobre acero inoxidable 304, produjeron un mejor comportamiento contra el fenómeno erosión – corrosión (Cáceres, Olaya, & Alfonso, 2012), capas de nitruro de titanio y aluminio (TiAlN) sobre aleaciones de magnesio mejoraron significativamente la resistencia a la corrosión (W. Chen et al., 2015). Se constata también la reducción del coeficiente de fricción y tasa de desgaste en el cilindro con base en acero de una bomba hidráulica tipo pistón sometido a recubrimiento de CrSiN (Lee & Hong, 2007). En general, se puede observar una mejora significativa de sustratos con aplicación de recubrimientos vía PVD sometidos a diferentes condiciones de uso.

Los recubrimientos de nitruro de base de cromo (CrN) han demostrado ser de muy alta ductilidad y alta resistencia a la fractura, bajo coeficiente de fricción así como una buena resistencia a la oxidación y corrosión (Cai, Yang, Huang, & Wei, 2010), sin embargo, a través de diferentes estudios y proyectos de investigación se han estudiado recubrimientos en CrSiN con el fin de buscar películas con mejores características al ser aplicados sobre sustratos sometidos a ambientes variados (Lei Shan et al., 2016); al realizarse la adición de Si al CrN (Geng, Wang, Wang, Wang, & Zhang, 2014), (Huang, Zou, Xie, Peng, & Shao, 2016), (Azzi, Benkahoul, Szpunar, Klemberg-Sapieha, & Martinu, 2009), (Lin et al., 2013), (S. C. Wang, Yan, Wang, Xue, & Zhang, 2008), se encontró una mejora en las propiedades al desgaste y corrosión en diferentes sustratos (aceros, aluminio, silicio, aleaciones) expuestos a diferentes ambientes (secos y húmedos).

El presente trabajo busca evaluar el comportamiento de recubrimientos de CrSiN depositados vía PVD sobre sustratos de acero API 5CT N80, sometidas a la acción de un fluido dinámico agresivo conformado por material particulado de alta dureza y baja solubilidad (sílice de tamaño de partícula entre 50 y 150 μm) y adición de

NaCl, empleando las técnicas de Pin on Disc y Electrodo de Cilindro Rotatorio, con el fin de establecer su respuesta a los fenómenos de desgaste y corrosión, la cual estará soportada, para la última técnica por el análisis hidrodinámico del fluido (velocidad de rotación) y su relación con el comportamiento del material empleado, para ser utilizado como recubrimiento en sistemas de tuberías para instalaciones industriales de transporte de fluidos, buscando nuevas alternativas que permitan aumentar tanto la confiabilidad como la vida útil de estas instalaciones.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL:

Evaluar el comportamiento frente al desgaste y a la corrosión de recubrimientos de CrSiN depositados vía PVD, sobre sustratos de acero API 5CT N80, sometidos a la acción de un fluido agresivo con diferentes tamaños de arena sílice (SiO_2) y adición de NaCl.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Optimizar el proceso para depositar capas de CrSiN vía plasma (PVD) sobre probetas de acero tipo API 5CT N80.
- Caracterizar morfológica, estructural y físicamente los recubrimientos de CrSiN a ser depositados en el acero API 5CT N80.
- Evaluar el comportamiento frente al desgaste y a la corrosión del recubrimiento CrSiN mediante las técnicas de Anillo Rotatorio y Pin on Disc bajo condiciones de diferentes tamaños de material particulado de Si y con dos temperaturas hidrodinámicas diferentes.
- Correlacionar los parámetros obtenidos en cada una de las técnicas de análisis empleadas para generar un modelo matemático que permita relacionar las variables hidrodinámicas estudiadas frente al comportamiento de resistencia al desgaste y a la corrosión de los recubrimientos de CrSiN.

2 MARCO REFERENCIAL

2.1 CARACTERÍSTICAS HIDRODINÁMICAS

Existen cuatro mecanismos principales que relacionan los procesos de corrosión y las características del flujo, que son: erosión controlada por el transporte de masa, erosión controlada por el transporte de fase, erosión-corrosión y corrosión por cavitación (Heitz, 1996). Se requiere conocer las características fundamentales del flujo que va a ser estudiado en la determinación de los procesos corrosivos. La corrosión por oxígeno en metales es considerada como un proceso controlado por la transferencia de masa, el cual está limitado por el transporte de oxígeno desde el interior de la solución hacia su interfaz (Klapper, Laverde, & Vasquez, 2008).

Existen diferentes clasificaciones de flujos, definidas en función de características tales como: las fuerzas viscosas, las fuerzas inerciales, las fuerzas de presión, entre otras. Para el caso que nos ocupa se identificará la clasificación definida por la relación entre fuerzas viscosas y fuerzas gravitacionales, definida por el número de Reynolds, que clasifica el flujo como laminar y turbulento (Franzini & Finnemore, 2001).

El flujo laminar se caracteriza por que las fuerzas viscosas son mayores a las fuerzas gravitacionales, presenta líneas de flujo suaves, separadas y completamente identificables, el movimiento de las partículas sigue trayectorias separadas y perfectamente definidas (en láminas) presentando un desplazamiento sin rotación de las mismas o rotando con muy poca energía, sin existir mezcla de partículas (Sotelo, 1997), es característico de flujos altamente viscosos que se desplazan a bajas velocidades.

En el flujo turbulento se presentan una serie de velocidades fluctuantes en direcciones transversales al movimiento general del fluido, debido a un aumento en el gradiente de velocidad del flujo que ocasiona un incremento en la fricción entre partículas y en la energía de rotación de las mismas, produciendo una mezcla de las partículas del flujo y consumiendo energía debido a la fricción interna. En este tipo de flujo las fuerzas inerciales superan a las fuerzas viscosas y las partículas se mueven sin seguir ningún tipo de orden y por el contrario siguen trayectorias completamente erráticas (Sotelo, 1997).

Las rápidas fluctuaciones en la dirección y velocidad del flujo turbulento, generan una intensa mezcla del fluido, produciendo un aumento tanto en la transferencia de cantidad de movimiento entre sus partículas como en la fuerza de fricción sobre la superficie (Cengel & Cimbala, 2012), lo cual es de gran utilidad en la mezcla de dos o más fluidos, en la aceleración de reacciones químicas y en el aumento de la transferencia de calor hacia un fluido o fuera de éste (De León, 2013). Este tipo de flujo es característico de fluidos de baja viscosidad fluyendo a velocidades relativamente altas y es el que más se presenta en la práctica.

Teniendo en cuenta las características del flujo en instalaciones industriales relacionadas con el transporte de diferentes tipos de flujos, en la presente

investigación se analizará el flujo turbulento, el cual para un mismo tipo de fluido se caracteriza por presentar velocidades altas (en comparación con el régimen laminar).

El paso de flujo laminar a turbulento no se presenta en un momento específico, por el contrario, se da por medio de una transición sobre cierta región del fluido en donde se producen fluctuaciones sucesivas entre estos dos regímenes de flujo (Cengel & Cimbala, 2012).

Así mismo, en función de las características del fenómeno objeto de nuestro estudio, es necesario investigar el flujo cerca de la superficie de la tubería, y en este contexto el esfuerzo de corte es el parámetro relacionado con la velocidad que mayor relevancia tiene para el análisis de la corrosión (Díaz, 2009).

Las principales características para tener en cuenta en el presente estudio se presentan a continuación:

- Temperatura: La magnitud de la temperatura se puede relacionar con la actividad molecular que resulta de la transferencia de calor (Sotelo, 1997). Consiste en una característica que define la magnitud de las principales características del agua, tales como la viscosidad, peso específico y densidad, así mismo, puede llegar a afectar la velocidad de desgaste y las características físicas y químicas de los materiales.

Se trata de una variable externa cuya variación entre dos cuerpos o sustancias produce una corriente de flujo encaminada a eliminar la diferencia de temperatura. El aumento en la temperatura afecta en gran medida los procesos de corrosión, llegando a incrementar exponencialmente la tasa de corrosión en sistemas gobernados por procesos de oxidación elemental de metales, tal como se expresa en la ecuación de Arrhenius (ASM, 1992).

$$r = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

Dónde:

- r: Tasa de corrosión
- A: Factor pre exponencial
- E: Energía de activación
- R: Constante de los gases
- T: Temperatura absoluta.

Los cambios en los procesos corrosivos se ven afectados por la temperatura debido a que su incremento aumenta la movilidad iónica y la inestabilidad de los óxidos formados sobre la superficie del acero (Estupiñán Duran, Elles Macías, & Peña Ballesteros, 2015).

- Velocidad del Flujo: Su principal efecto sobre el fluido consiste en el comportamiento de las partículas clasificándolo como laminar y turbulento, así mismo, teniendo en cuenta las concentraciones y tamaños de material en suspensión, un aumento de la velocidad puede incidir en el aumento en las tasas de desgaste y corrosión, sin embargo, también puede tener efectos benéficos como son la eliminación de agentes agresivos de la superficie del metal, o la mejora de los procesos de pasivación y el transporte de inhibidores (Heitz, 1996).

La influencia de la velocidad en los procesos de corrosión depende de muchos factores tales como el material, componentes y propiedades físicas del fluido y mecanismos de corrosión. El efecto de la velocidad del flujo en los procesos corrosivos puede llegar a ser muy variable, ya que en ciertas configuraciones como acero inoxidable tipo 316 sumergido en agua de mar en condición estática se producen picaduras en el acero, mientras que el movimiento del agua mitiga este efecto (ASM, 1992).

En otras ocasiones se presenta un desprendimiento de capas de metal debido a los altos esfuerzos de corte generados por la fuerza mecánica del fluido sobre la pared en la interface acero – fluido, es un proceso muy común en tuberías de transporte de fluidos. Así mismo, cuando el fluido contiene partículas sólidas (arena, carbón, etc) se puede presentar desgaste sobre la pared de la tubería y fenómenos de erosión – corrosión, debido al movimiento relativo de los sólidos con la superficie, el impacto de las partículas puede producir desprendimiento del material en función de la velocidad del flujo y del tamaño de las partículas transportadas (ASM, 1992).

- Tamaño de las Partículas: Teniendo en cuenta el tipo de estudio a desarrollar se requiere trabajar con partículas de alta dureza y baja solubilidad en agua, por lo que se trabajará con diferentes tamaños de partículas de sílice. El tamaño de las partículas incide en los procesos de desgaste y corrosión específicamente por la velocidad y frecuencia con que se produce su impacto con las paredes de la tubería, llegando a ser tan altas que ocasionen la remoción de capas protectoras formadas sobre estas, generando un aumento en la velocidad de corrosión por la exposición directa del acero a un ambiente corrosivo (Peña, Ragua, & Vera, 2007).

En diferentes instalaciones industriales para la producción de hidrocarburos se generan flujos multifásicos con arrastre de sólidos, que pueden llegar a disminuir la vida útil de los equipos por la generación de fenómenos de erosión – corrosión (Peña et al., 2007). En las tuberías para transporte de fluidos este efecto está relacionado con el peso y tamaño de las partículas, así como con velocidad de transporte del fluido, ya que como se ha demostrado en investigaciones realizadas empleando la técnica de Electrodo de Cilindro Rotatorio, para algunas combinaciones de velocidad del fluido y

peso de las partículas no todas las partículas pueden ser arrastradas por el vórtice (Peña et al., 2007), disminuyendo el impacto sobre las paredes de la tubería.

2.2 TUBERIA API 5CT N80

Corresponde a tubos fabricados en un acero semidulce con contenido de carbono promedio que oscila entre 0.34 y 0.38% (Gomez, 2017), es de bajo precio, muy empleado en pozos de extracción en donde por sus características físicas y mecánicas no estarán sometidos esfuerzos severos. Teniendo en cuenta su configuración, se trata de una tubería en acero con estructura ferrítica perlítica, sometido a un tratamiento de normalizado con el fin de reducir sus tensiones internas y buscar una homogenización del tamaño del grano. Alcanza una resistencia a la fluencia mínima del material de 80ksi y una dureza entre 215 y 245 Vickers (Gomez, 2017). Algunas de las principales propiedades mecánicas del acero se presentan en la Tabla 1

Tabla 1. Propiedades mecánicas acero N80.

Tracción (MPa)	Rendimiento elástico (MPa)	Dureza Brinnell (HB)
≥ 689	552 - 758	≤ 241

Fuente: API EPECT 5CT.

2.3 RECUBRIMIENTOS

Consiste básicamente en depositar una capa delgada de materiales metálicos, orgánicos o inorgánicos, entre una superficie o sustrato y el medio ambiente (generalmente agresivo) al que será sometido durante su vida útil. El propósito de aplicación es generalmente decorativo o funcional, proporcionando una barrera de protección para un amplio rango de aplicaciones industriales tales como la producción y conducción de gas, petróleo y demás combustibles, automotriz, aeroespacial, construcción, petroquímica, herramientas, etc., actuando como una primera línea de defensa y obstaculizando significativamente el impacto negativo del ataque del medio agresivo sobre el sustrato.

La aplicación de este tipo de recubrimientos permite modificar de una manera adecuada un amplio espectro de propiedades ingenieriles de los materiales, como son tribológicas, mecánicas, termo-mecánicas, electroquímicas, eléctricas, electrónicas, magnéticas/acústicas y ópticas.

Recubrimientos de nitruros de metales de transición duros (MeN) depositados vía Deposición física de Vapor (PVD) han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y su inercia química (Azzi et al., 2009), así mismo, estudios de lubricación de recubrimientos duros como TiCN, CrN and TiAlN han sido realizados debido a su bajo coeficiente de fricción y baja tasa de desgaste en el agua (Zhou et al., 2008), (Yamamoto, Sato, & Takeda, 2008), (Q. Wang et al., 2011).

A través de diferentes investigaciones se ha empleado un amplio rango de recubrimientos logrando diferentes mejoras sobre los sustratos, tales como:

- Recubrimientos de nitruro de base de cromo han demostrado ser de muy alta ductilidad y alta resistencia a la fractura, bajo coeficiente de fricción y buena resistencia a la oxidación y corrosión (Cai et al., 2010).
- Recubrimientos de TiN han sido ampliamente utilizados debido a que han registrado una mejora considerable en la resistencia a la corrosión de los sustratos empleados (W. Chen et al., 2015), (Caliskan et al., 2014).
- Recubrimientos de TiCrN aplicados sobre sustratos de acero han llegado a mejorar hasta 4 veces la resistencia a la corrosión del sustrato (Rodriguez et al., 2013).
- Recubrimientos de nitruro de niobio (NbN) sobre acero inoxidable 304, en los cuales se determinó un mejor comportamiento contra el fenómeno erosión – corrosión (Cáceres et al., 2012).
- Recubrimientos multicapas de Ti(CN)/TiNb(CN) aplicados sobre sustratos de acero demostraron un buen funcionamiento en procesos de corrosión dinámica, así como en corrosión-erosión (Aperador, Ramirez, & Caicedo, 2012).
- Capas de nitruro de titanio y aluminio (TiAlN) sobre aleaciones de magnesio mejoraron significativamente la resistencia a la corrosión (W. Chen et al., 2015).
- Recubrimientos de carburo de titanio dispersado en carbón tipo diamante (TiC – DLC) sobre un sustrato de acero inoxidable tipo 440C mejoraron la resistencia al desgaste del sustrato (Mosayebi & Hosseini, 2014).
- Películas de nitruros de metales de transición (TiN, CrN) han sido de gran interés debido a su alta dureza, alto punto de fusión y alta estabilidad química (Rebholz, Ziegele, Leyland, & Matthews, 1999), sin embargo, con el fin de ampliar sus propiedades a alta temperatura y potencial mecánico muchos esfuerzos se han enfocado en la realización de recubrimientos complejos duros, encontrando que las propiedades mecánicas de los recubrimientos mejoran con las multicapas o con películas nanocompuestos (M. X. Wang et al., 2007).

En general, existe una serie de requerimientos mínimos exigidos a los recubrimientos para el cumplimiento de su funcionalidad, entre las cuales se pueden establecer (Albella, 2003):

- La superficie externa de la capa debe cumplir con las propiedades especiales para lo que fue diseñada, así como con una estabilidad al contacto con el ambiente.

- El material del propio recubrimiento debe reunir las propiedades de composición, estructura y morfología adecuadas para el cumplimiento de las funciones para las cuales fue diseñado.
- En la interfase del recubrimiento en contacto con el sustrato debe existir buena afinidad en lo referente a afinidad química, coeficiente de dilatación ausencia de tensiones, etc.
- El material del sustrato debe contemplar la posibilidad de ser simplemente un soporte de la capa de recubrimiento o tener un papel activo dentro de las funciones de la estructura recubrimiento/sustrato.

Para la preparación y deposición de estos recubrimientos, existen diferentes métodos como son la deposición en fase vapor tipo físico o químico, inmersión en caliente, tratamientos superficiales, soldaduras y métodos químicos o electroquímicos, de los cuales la presente investigación se centrará en la deposición física de vapor (PVD).

2.3.1 Deposición física en fase vapor (Physical Vapor Deposition PVD): Se trata de una técnica de amplia utilización en la industria debido a su bajo costo y a que produce un incremento en la resistencia a la corrosión y mejora en las propiedades tribológicas de los metales sometidos a ambientes agresivos (Cáceres et al., 2012). Es un proceso de deposición atomística, que consiste en la deposición en vacío de películas delgadas empleadas para recubrir y proteger diferentes sustratos, en este método los materiales depositados sobre las probetas son previamente vaporizados a partir de una fuente líquida o sólida en forma de átomos o moléculas y transportadas hacia un sustrato a través de una cámara caracterizada por una atmósfera controlada en alto vacío (del orden de 10-5mbar), donde nuevamente las moléculas son condensadas. La generación del vapor de los materiales se realiza por procesos físicos como son calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones).

La técnica PVD puede ser utilizada para depositar capas de elementos metálicos y aleaciones, así como para compuestos metálicos (óxidos, nitruros), empleando procesos de deposición reactiva, los cuales son formados por la reacción del material depositado con un gas presente en el medio ambiente tal como el O₂ o N₂.

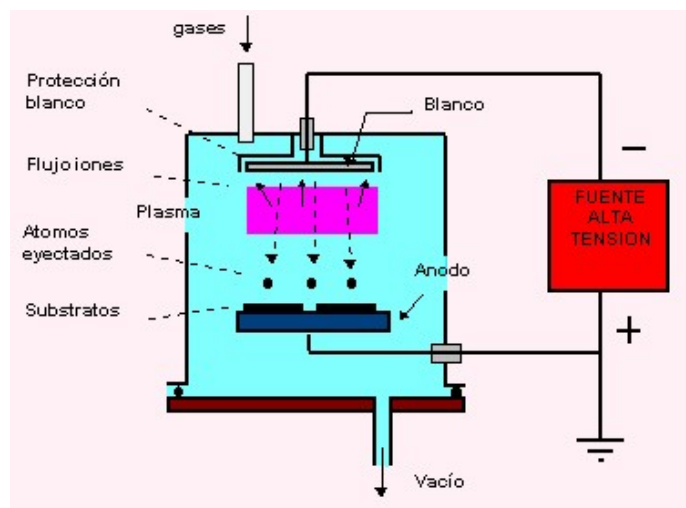
Esta técnica es ampliamente utilizada para depositar películas de diferentes espesores (desde pocos nanómetros hasta miles de nanómetros), así mismo, se emplea para recubrimientos muy gruesos y de multicapas (Mattox, 2010). Los principales procesos empleados en esta técnica son deposición de vacío (evaporación), deposición por sputter, deposición de vapor de arco, deposición por láser pulsado, iones y haces moleculares (Mattox, 2010).

Las principales ventajas del empleo de las técnicas basadas en la deposición de fase vapor, son la posibilidad de obtener depósitos con composición compleja (estructura del recubrimiento y composición de las capas), gracias a que permite un alto control de la deposición, la aplicación de capas con composición variable en el

tiempo de deposición y el uso de gases y equipos menos contaminantes y nocivos para la salud.

El sputtering emplea partículas de alta energía para dispersar el material de revestimiento desde un anticátodo y su deposición se puede realizar por medio de la adición de un gas inerte (sputtering no reactivo) o reactivo (sputtering reactivo) como el nitrógeno o el oxígeno. Esta técnica se basa en la producción de iones acelerados a partir de una descarga eléctrica en un plasma, para luego bombardear el blanco (cátodo), provocando que los átomos de su superficie sean arrancados (Velasco, 2001) para luego ser conducidos hacia el sustrato (ánodo), durante este proceso el blanco (conectado a un voltaje negativo) y el sustrato se encuentran enfrentados en una cámara a presiones entre 10^{-4} y 10^{-7} Torr (Velasco, 2001). La Figura 1 presenta de manera esquemática el proceso descrito.

Figura 1 Procedimiento Sputtering



Fuente: <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/sputtering1.html>

Existen diferentes técnicas para realizar la deposición de recubrimientos por sputtering: magnetrón convencional, magnetrón balanceado y magnetrón desbalanceado, esta clasificación se debe principalmente a la forma de bombardeo sobre el blanco, siendo el magnetrón desbalanceado muy eficiente debido a que con esta técnica algunas de las líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato, aumentando la densidad de corriente iónica hacia este.

Por otra parte, se tiene el sputtering no reactivo y sputtering reactivo, el primero consiste en la adición de un gas inerte (generalmente argón), el cual no reacciona químicamente con el elemento metálico que se deposita sobre el sustrato.

El sputtering reactivo se realiza mediante la adición de un gas inerte y un gas reactivo y el proceso consiste en la mezcla de dos gases (inerte y no inerte) en concentraciones diferentes, produciendo una reacción del material depositado sobre el sustrato, las propiedades y composición del recubrimiento dependen de la proporción de gas reactivo en la mezcla (Ramírez, 2012).

El empleo de esta técnica se caracteriza por permitir de manera sencilla la reproducción de las condiciones del sputtering, la deposición a bajas temperaturas, la posibilidad de emplear gran cantidad de materiales (elementos, aleaciones, compuestos), el control de la velocidad de erosión del blanco, la generación de una buena adherencia del recubrimiento (Velasco, 2001) y la incorporación de muestras preparadas in situ.

2.3.2 Recubrimientos en CrSiN: Los recubrimientos de CrN han sido ampliamente estudiados y empleados como material protector en aplicaciones industriales, debido a su alta dureza, su resistencia al desgaste, su excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas, su buena resistencia a la corrosión y a la baja temperatura de deposición (Navinsek, Panjan, & Milosev, 1997), (H.-Y. Chen & Lu, 2006), (Liu, Bi, & Matthews, 2001), (Cunha, Andritschky, Pischow, & Wang, 1999), (Zong, Luo, Chen, & He, 2015). El empleo de este recubrimiento mejora las propiedades de erosión – corrosión en lodos (Alegría, Ocampo, Suarez, & Olaya, 2012), las propiedades anticorrosivas del acero AISI 304 en soluciones al 3,5% de NaCl (Ruden, Restrepo, Paladines, & Sequeda, 2013), al ser depositado en aleaciones de aluminio 2024 mejoraron las propiedades tribológicas del sustrato en el agua (Zhou et al., 2008). Así mismo, Navinsek et al. Mostraron que películas de CrN depositados vía PVD son candidatos potenciales a reemplazar recubrimientos duros de cromo y cadmio preparados vía “electroplating”, un proceso reconocido como una fuente de contaminación significativa (Navinsek, Panjan, & Milosev, 1999).

En los últimos años, los esfuerzos se han encaminado a mejorar las propiedades de los recubrimientos de CrN, a través de la introducción de un tercer elemento dentro del compuesto, obteniendo películas de CrXN (Huang et al., 2016), dentro de los cuales, se han reportado mejoras considerables en las características tribológicas y mecánicas del CrN con la adición de Si (Geng et al., 2014), por lo tanto, gran cantidad de estudios se han encaminado a estudiar recubrimientos en CrSiN con el fin de mejorar sus características al ser aplicados sobre sustratos sometidos a diferentes ambientes (Lei Shan et al., 2016).

La adición de Si al CrN mejora la dureza y la densidad del recubrimiento, así como la resistencia al desgaste en el aire y en el agua (Xiang-min, Hao, Fei-fei, Zi-hao, & Shu-wang, 2014).

Recubrimientos de CrSiN depositados en el barril cilíndrico de una bomba hidráulica de acero AISI 4340, mejoraron el comportamiento a la fricción bajo agua del grifo para velocidades de giro hasta 1600 rpm sin presentar delaminación o agrietamiento de la superficie del recubrimiento (Kim, Kim, & Lee, 2005).

Recubrimientos en CrSiN disminuyen a densidad de corriente de corrosión y porosidad con respecto a CrN, en un sistema CrN/acero inoxidable en una solución al 3.5% de NaCl (Hong, Kim, Yoo, Han, & Lee, 2007).

Pruebas sobre acero 316L recubierto con CrN y CrSiN en ambiente de agua de mar demostraron que el uso del recubrimiento mejoró el comportamiento tribocorrosivo

de los sustratos, mientras que la adición de Si al CrN incrementó la dureza y la resistencia a la corrosión; así mismo, se evidenció un coeficiente de fricción y desgaste más bajo (Lei Shan et al., 2016).

Se sometieron a ambientes de agua y aire sustratos de acero inoxidable y silicio con recubrimientos de CrSiN con diferentes contenidos de Si, para estudiar la microestructura de las películas CrSiN por medio de la relación $Si/(Cr+Si)$. Se obtuvieron los siguientes resultados: el tamaño cristalino CrN disminuyó y todos los picos CrN se desvanecieron cuando $Si/(Cr+Si)$ fue superior a 16.0%, lo que fue causado por la formación de una fase amorfa en las películas, lo cual se produce por el aumento de la concentración de Si en el recubrimiento (Geng et al., 2014), el recubrimiento en CrSiN mejora la dureza del CrN para relaciones $Si/(Cr+Si)$ mayores al 9%, sin embargo, para relaciones mayores al 16% esta propiedad comienza a disminuir, se lograron mejoras en la tasa de desgaste para relaciones $Si/(Cr+Si)$ mayores al 2%, pero este factor aumenta para relaciones mayores al 12,7%, finalmente, el valor del coeficiente de fricción disminuye con respecto al recubrimiento en CrN para relaciones de $Si/(Cr+Si)$ mayores al 2.5% en agua y 5.2% en aire.

En un trabajo de Lee se evidenció que la adición de Si a un recubrimiento de CrN logro una relativa alta dureza de 32 Gpa con una relación de $Si/(Si+Cr)$ de 11.7%, así mismo, un trabajo de Mercks demostró que un recubrimiento de CrSiN presentó un menor coeficiente de fricción que el encontrado para el recubrimiento de CrN, Park, encontró que la dureza del recubrimiento de CrN aumento con el incremento de Si hasta una adición del 9.3%. Finalmente, al realizar recubrimiento de CrSiN sobre sustratos de silicio, se evidenció que el coeficiente de fricción disminuye con el incremento del contenido de Si (Huang et al., 2016).

Se depositaron recubrimientos de CrSiN sobre sustratos de acero inoxidable 301 en condiciones secas y húmedas con electrolito de NaCl, encontrando que para condiciones secas se presenta una excelente resistencia al desgaste mientras que para condiciones húmedas la resistencia al desgaste fue bastante pobre debido principalmente a las reacciones de corrosión en la interfase electrodo/electrolito (Azzi et al., 2009).

Películas de CrSiN con diferentes concentraciones de Si fueron depositadas a temperatura ambiente en un sistema magnetron sputtering desbalanceado sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304. Los resultados de la tasa de desgaste, el coeficiente de fricción y la resistencia a la corrosión del recubrimiento en CrSiN presentaron un mejor comportamiento que los encontrados para el sustrato. Los valores de dureza y módulo de Young presentan un incremento en relación con el recubrimiento en CrN, sin embargo, cuando a concentración de Si alcanza un valor de 20% estas propiedades disminuyen hasta alcanzar valores inferiores a los encontrados para recubrimientos de CrN (Lin et al., 2013).

El coeficiente de fricción para el recubrimiento de CrSiN presenta valores menores que el encontrado para CrN, hecho que puede ser debido al incremento en la fase

amorfa del compuesto Si_3N_4 en el recubrimiento. El menor coeficiente encontrado se presenta para una concentración de Si de 10%, a partir de este porcentaje aumenta su valor. La tasa de desgaste encontrada para el recubrimiento es menor que el obtenido para CrN en concentraciones de Si hasta 10%, a partir de este valor el desgaste es mayor que el encontrado para el CrN (Lin et al., 2013).

Se depositaron películas de CrSiN con diferentes contenidos de Si sobre sustratos de silicio, empleando la técnica magnetron sputtering reactivo, la dureza y módulo de Young del CrSiN son mayores que los encontrados para el recubrimiento de CrN excepto para aquellos con contenidos de Si mayores a 36.8%, en los cuales se presenta una reducción de las dos propiedades (S. C. Wang et al., 2008).

Películas delgadas de CrSiN fueron depositadas sobre las paredes del cilindro de una bomba tipo pistón axial el cual, rota contra una superficie en bronce, con el fin de determinar sus propiedades tribológicas se empleó un tribómetro construido para simular el contacto entre la superficie del cilindro y la placa de la válvula. Se encontró una disminución del coeficiente de fricción, el cual, para el elemento recubierto resulto ser independiente de la carga aplicada, así mismo, la tasa de desgaste presento una reducción considerable, lo anterior implica que el recubrimiento mejora la operación de la bomba (Lee & Hong, 2007).

Se depositaron películas de CrN y CrSiN con diferente contenido de Si sobre sustratos de acero para herramientas AISI M2 usando un magnetron sputtering desbalanceado, la dureza del recubrimiento aumento para un porcentaje del Si del 14,3at%, mientras que para valores mayores de Si, esta característica disminuye por debajo de la encontrada para CrN (Wo et al., 2012).

Se depositaron películas de CrSiN con diferentes contenidos de Si sobre sustratos de acero inoxidable usando un sistema de magnetron sputtering desbalanceado, con el fin de determinar su respuesta ante el fenómeno de corrosión en una solución desaireada con 3,5 % en peso de NaCl. La adición de Si mejora la resistencia a la corrosión, mostrando una menor densidad de corriente de corrosión y velocidad, así mismo, el recubrimiento con un porcentaje de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Cr})$ del 20% presenta una buena resistencia a la aceleración corrosiva, ya que mantiene relativamente alta la resistencia de poro y la resistencia de transferencia de carga después de la prueba potencioestática (Hong et al., 2007).

Películas de CrSiN (Si 9,8at.%) fueron depositadas sobre la superficie del cilindro de una bomba hidráulica (AISI 4340) con diferentes condiciones de lubricación, con el fin de establecer sus propiedades tribológicas, dando como resultado una mejoría considerable en el coeficiente de fricción en un sistema lubricado con agua de grifo a velocidades menores a 1600rpm sin presentarse delaminación ni grietas en la superficie (Kim et al., 2005).

Películas de CrSiN fueron depositadas sobre acero inoxidable (grade SA304) y Silicio empleando un Magnetron Sputtering reactivo y variando las proporciones de los gases Ar y N y la temperatura de deposición. Se encontró que las proporciones de los gases, así como la temperatura influyen en las propiedades estructurales del

recubrimiento, volviendo el recubrimiento más denso y menos rugosos con el aumento de la cantidad del nitrógeno aplicado. El aumento de la temperatura produce una disminución en el tamaño del grano (Shah, Jayaganthan, & Kaur, 2011).

Se depositaron recubrimientos de CrN y CrSiN empleando un sistema sputtering, la medición de la dureza y del módulo de Young indican que se presenta una mejora de esas características con la adición del Si, hasta llegar a un pico cuando se presenta un porcentaje atómico de Si de 2,2%, lo cual es atribuido a la formación de una estructura de nanocompuesto. Con mayores porcentajes de Si se presenta una disminución de los valores obtenidos para las propiedades analizadas (Merces, Briois, Demange, Lamy, & Coddet, 2007).

Se realizaron recubrimientos de CrSiN vía magnetron sputtering, con una concentración atómica de Si de 12,5 %, con el fin de analizar sus propiedades en tres ambientes diferentes aire, agua desionizada y agua con adición de NaCl (3.5wt%). Las pruebas tribológicas indican un valor del coeficiente de fricción del orden de 0,2 – 0,3 y tasas de desgaste promedio de $1 - 2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ tanto en ambiente de agua desionizada y como en agua con NaCl, mientras que para ambiente en aire el coeficiente de fricción aumento 2 veces y la tasa de desgaste disminuyó en un orden de magnitud, lo cual puede deberse principalmente a las reacciones triboquímicas presentes en condiciones húmedas. La sílica amorfa y demás óxidos formados en la superficie deslizante por las reacciones triboquímicas pueden reducir significativamente el coeficiente de fricción (Ge, Shao, Jia, Li, & Huang, 2017).

Así las cosas, bajo diferentes investigaciones, se ha encontrado una mejora en las propiedades al desgaste y corrosión de recubrimientos de CrN con adición de Si, lo cual puede deberse a la formación de una estructura de nano-compuestos en la cual los nano cristales de CrSiN se encuentran embebidos en una capa amorfa y ultra delgada de nitruro de silicio (Veprek, 1999), o al efecto de la solución sólida del Si (Benkahoul, Robin, Martinu, & Klemberg-Sapieha, 2009). Para CrSiN con bajo contenido de Si, el aumento de la dureza se debe a una solución sólida de Si en el la fase cristalina de CrN (Jung et al., 2005), (Martinez, Sanjines, Banakh, & Lévy, 2004) mientras que para altos contenidos de Si (hasta 13%) se debe a la reducción del grano de CrN con orientación [2 0 0] (Hong et al., 2007), (Jung et al., 2005).

De los resultados obtenidos en Difracción de Rayos X de diferentes investigaciones se determinó que en general los recubrimientos de CrSiN presentan picos de difracción correspondientes a CrN mientras que no existe ningún pico de SiN lo cual se debería a que el Si_3N_4 puede existir en forma amorfa (S. C. Wang et al., 2008) y a la sustitución de sitios de Cr por Si (Wood, 2007). Con el aumento de Si, el tamaño de grano de CrN disminuye hasta convertirse en una estructura de nanocristales de CrN embebidos en una matriz amorfa (Lin et al., 2013), (Wo et al., 2012) y los picos de difracción se hacen más débiles, lo que sugiere un deterioro de la estructura cristalina (Geng et al., 2014). El debilitamiento de los picos de difracción llega a ser tan fuerte que estos desaparecen, debido a que el Si_3N_4 amorfo aumenta a medida

que el crecimiento columnar de cristales de CrN fue interrumpido (Geng et al., 2014). Al parecer, la existencia de gran cantidad de material amorfo (Si_3N_4) suprime la formación de cristales de CrN haciendo disminuir en gran medida sus picos de difracción (S. C. Wang et al., 2008).

2.4 TRIBOLOGIA DE LOS MATERIALES

Es la ciencia encargada de estudiar superficies con movimiento relativo entre ellas tales como rodamientos, tuberías, engranajes y su relación con el desgaste, lubricación y fricción.

2.4.1 Fricción: Corresponde a la fuerza de resistencia tangencial a la interface entre dos cuerpos cuando existe un movimiento relativo entre ellos producto de una fuerza externa. Esta fuerza es causada por diversas fuentes como son las rugosidades propias de las superficies, fuerzas atómicas que tienden a mantener una conexión entre los cuerpos, presencia de partículas entre los cuerpos (tales como arena) y posibles errores de forma en la fabricación de materiales (Budinski & Budinski, 2005).

La fuerza de fricción entre dos superficies puede ser correlacionada con el coeficiente de fricción entre las mismas, a partir de la relación entre esta y la fuerza normal entre los cuerpos:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (2)$$

Donde:

μ : Coeficiente de fricción

F: Fuerza de fricción

N: Fuerza normal

2.4.2 Lubricación: Son sustancias encargadas de separar las superficies en contacto, cuyo principal objetivo es la disminución de la fricción y el desgaste cuando se presenta movimiento relativo entre ellas. Existen tres categorías de lubricantes como son (Budinski & Budinski, 2005):

Aceites: Fabricados a partir de petróleo crudo (aceites minerales) o de materias primas químicas (aceites sintéticos).

Grasas: Compuestos por aceite (80 – 90%), un espesante encargado de liberar el aceite cuando el lubricante está en uso o retenerlo en caso contrario y un paquete de aditivos.

Lubricantes Sólidos: Generalmente aplicado sobre los aceros como un recubrimiento, que reduce el contacto y la fricción entre las superficies en movimiento.

2.4.3 Desgaste: Cuando dos materiales sólidos se encuentran en contacto y existe un movimiento relativo entre ellos, se presentan fuerzas friccionales, las cuales pueden resultar en un mecanismo de degradación conocido como desgaste

(Schaffer, Saxena, Antolovich, Sanders, & Warner, 1999), caracterizado por ser una forma física de degradación. Específicamente, el desgaste se define como la eliminación de material superficial como resultado de una acción mecánica (Shackelford & Güemes, 1998) en lugar de una interacción química, esta característica, así como los fenómenos de la fricción y la lubricación son estudiados por la tribología.

La temperatura juega un papel importante en el estudio del desgaste de los materiales, debido a que el deslizamiento de las superficies genera calor, este aumento de temperatura puede influenciar la velocidad de desgaste mediante la alteración de la microestructura del material causado por posible engrosamiento del grano, la fusión local de una o ambas superficies o por el aumento de la cinética (Schaffer et al., 1999). A continuación, se describen los principales mecanismos de desgaste:

- Desgaste adhesivo: Es el resultado de altas tensiones de contacto producidas cuando se hace deslizar un material sobre otro, esta se magnifica por el hecho de la rugosidad microscópica presente en cualquier material, lo que ocasiona que el área real de contacto entre dos materiales sea mucho menor que el área de contacto aparente, aumentando de esta manera las tensiones locales (Schaffer et al., 1999).
- Desgaste Abrasivo: Se mide en función de la pérdida de peso de la probeta y se produce cuando se desliza una superficie sobre otra y entre las dos existen partículas sueltas abrasivas en la zona de fricción, las cuales pueden provenir de un mecanismo de desgaste adhesivo, con una velocidad de desgaste que es función de la diferencia de durezas entre las partículas sueltas y las superficies deslizantes. Este tipo de desgaste es superior al encontrado para el tipo adhesivo.

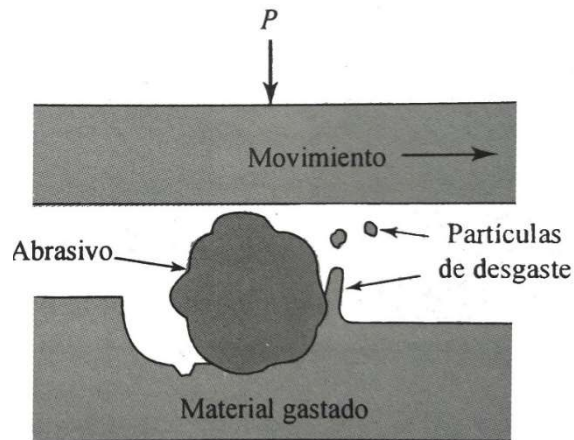
El origen de este tipo de desgaste está relacionado con un deslizamiento plástico en el cual, las irregularidades del material más fuerte producen una serie de surcos en el material débil provocando su deterioro y posterior desprendimiento de partículas.

El mecanismo de desgaste define la forma como son arrancadas las partículas del material o es deformada la pieza, siendo el corte el mecanismo más eficiente para materiales dúctiles. En algunos casos se puede presentar una atenuación de este tipo de mecanismo, llegando a producir una remoción por microsurcado, caracterizada por acciones repetidas de los abrasivos, hasta llevar a un proceso de fatiga de bajo ciclaje (Gutierrez, León, Mesa, & Toro, 2004).

La rapidez de la pérdida de material es función de la dureza relativa de las partículas abrasivas y las superficies deslizantes, así las cosas, se tendrá una rapidez de desgaste mínimo cuando la superficie deslizante es más dura que las partículas. Para procesos en los cuales se requiere una alta resistencia de este tipo de desgaste, es conveniente el empleo de materiales

con alta dureza, gran tenacidad y estabilidad térmica razonable (Schaffer et al., 1999). En la Figura 2 se presenta de manera ilustrativa el desgaste abrasivo.

Figura 2 Desgaste Abrasivo



Fuente: The science and desing of engineering materials

Según (Budinski & Budinski, 2005), El desgaste abrasivo puede ser clasificado así:

- Low-Stress: Se produce por esfuerzos débiles entre las partículas y la superficie, se caracteriza por presentar rayones finos en la superficie del material. El mecanismo de remoción de material puede ser causado por la formación de fragmentos de un grano fijo que se desliza sobre la superficie.
 - High-Stress: Es una forma de desgaste abrasivo severa, en la cual las partículas abrasivas son impuestas sobre la superficie del material con una presión suficiente como para causar su fractura. El mecanismo de remoción de material es generalmente por raspadura.
 - Gouging (Ranurado): Consiste en el daño a una superficie solida caracterizada por una deformación plástica macroscópica, causada por un único impacto, el cual produce un rasguño profundo sobre la superficie.
 - Polishing (Pulido): Mecanismo empleado para eliminar ralladuras sobre la superficie por medio del pulido de la misma. Las partículas abrasivas eliminan los óxidos, los líquidos de pulido corroen la superficie y esto remueve el material.
- Desgaste por Fatiga Superficial: Se presenta por deslizamiento o rodadura repetidos de una superficie sobre otra, el máximo esfuerzo se desarrolla ligeramente por debajo de la superficie que soporta la rodadura, generando grietas sub superficiales que pueden propagarse hasta la superficie generando zonas de desgaste con la respectiva pérdida de material.

- **Desgaste Corrosivo:** El efecto sinérgico de degradación química y mecánica puede incrementar la velocidad de pérdida de material de una superficie sólida (Schaffer et al., 1999), este se produce bajo ambientes corrosivos, adicionando una degradación química a los efectos físicos del desgaste.
- **Erosión:** Consiste en un proceso de remoción mecánica del material de manera acelerada, debido al impacto de partículas sólidas, vapores, líquidos o su combinación sobre la superficie del material (Machuca, Peña, & Escalante, 2010). Su estudio en sistemas de tuberías de transporte en operaciones mineras y petroleras es de gran importancia, ya que el efecto de las partículas sólidas sobre las paredes de las tuberías puede ocasionar fallas en las redes de conducción que conllevan altas pérdidas financieras (Javaheri, Porter, & Kuokkala, 2018).

2.4.4 Pin on Disc: Consiste en un equipo que permite la caracterización de cantidades tribológicas como son el coeficiente de fricción, la fuerza de fricción y el volumen de desgaste, a partir de la interrelación de dos superficies en contacto, con el fin de establecer el desgaste sufrido por un material específico. El equipo comprende un disco rotario horizontal, cuya velocidad y radio puede ser variado en función de la necesidad del ensayo; sobre este, se fija el material que se quiere analizar. Adicionalmente, sobre el disco existe una estructura diseñada para la muestra con una carga muerta normal, la cual también debe ser seleccionada en función de las necesidades del ensayo.

El contacto entre la carga y la muestra para analizar consiste en un pin o esfera de diferentes diámetros y materiales. Como fundamento principal, se debe seleccionar un pin con una dureza superior a la de la muestra, con el fin de evitar el desgaste del pin. Considerando una configuración característica del equipo, el pin debe ser mantenido estacionario y el punto de contacto sobre la muestra que se analiza se mueve con una velocidad relativa al área de contacto estacionaria (X. Li, Sosa, & Olofsson, 2014).

Este equipo posibilita la realización de ensayos tribológicos, los cuales cubren temas como la fricción, el desgaste y la lubricación de superficies que interactúan en un movimiento relativo (Huttunen-Saarivirta, Kilpi, Hakala, Carpen, & Ronkainen, 2016), sin embargo, en muchas aplicaciones los materiales están expuestos simultáneamente a cargas mecánicas y electroquímicas, lo que requiere del estudio de la tribocorrosión, el cual puede ser realizado con un Pin-on-Disc equipado con una celda electroquímica.

El objetivo fundamental de un estudio de tribocorrosión es estudiar el efecto de las dos cargas actuando simultáneamente sobre la muestra, ya que en algunas ocasiones la velocidad de pérdida de material puede aumentar en comparación con el análisis individual del desgaste, debido a que se encuentran ligados dos procesos de degradación. Por el contrario, en otros casos esta velocidad puede disminuir debido a una sinergia positiva de los procesos, así, la velocidad de pérdida de

material por tribocorrosión será menor que la presentada por cada mecanismo actuando separadamente (Huttunen-Saarivirta et al., 2016).

El análisis de desgaste de material se puede realizar fundamentalmente por el cálculo de la pérdida de volumen o por medio del cálculo de la tasa de desgaste tal como se presenta en las siguientes ecuaciones:

Pérdida de Volumen (J. Chen, Zhang, Li, Fu, & Wang, 2014):

$$V = \frac{m_0 - m_1}{\rho} \quad (3)$$

Donde:

V: Volumen perdido (mm³)

m₀: Masa del material antes de la prueba (mg)

m₁: Masa del material al término de la prueba (mg)

ρ: Densidad de la muestra.

Tasa de desgaste (X. Wu et al., 2013), (X. Wu et al., 2013): a partir de la ecuación de desgaste clásica:

$$W = \frac{V}{S * L} \quad (4)$$

Donde:

W: Tasa de desgaste específica (m³/Nm)

V: Volumen de pérdida (m³)

S: Carga normal aplicada (N)

L: Distancia de deslizamiento (m)

Así mismo, es posible determinar la tasa de desgaste del pin por medio de la siguiente ecuación (X. Wu et al., 2013):

$$W_b = \frac{\pi * d^4}{64 * R * L * S} \quad (5)$$

Donde:

R: Radio del pin

d: Diámetro de la marca de desgaste del pin

L: Carga normal aplicada (N)

S: Distancia de deslizamiento(m).

2.5 CORROSIÓN

Se trata de un fenómeno nocivo que causa afectaciones negativas en los materiales empleados en la construcción de infraestructura civil, industrial, etc, puede definirse como la degradación de un material (usualmente un metal) o de sus propiedades debido a una reacción con el medio ambiente (Roberge, 1999), trayendo como consecuencia pérdidas económicas por reparación o reemplazo de la instalación, interrupción de la producción, pérdidas de producto por desperdicio o contaminación del mismo, así como los posibles problemas ambientales y de seguridad.

Según Reinchanschuss für Metallschutz la corrosión es la destrucción de un cuerpo sólido causada por un ataque no provocado, de naturaleza química o electroquímica que se inicia en la superficie (Pancorbo, 2010). Básicamente, se presenta una reacción espontánea entre el medio y un material metálico, generando productos que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos (Scully, 1968), aunque en algunas ocasiones estos no son apreciables ni producen una pérdida de volumen o peso significativa.

La corrosión se debe fundamentalmente a la necesidad de los metales de regresar a su estado natural, ya que durante su proceso de producción se reducen los óxidos presentes en los minerales, óxidos que se encuentran inicialmente estables y que una vez extraídos, al ser expuestos al medio ambiente, tienden a estabilizarse química y energéticamente de manera espontánea, dando lugar a la corrosión (Pancorbo, 2010). La misma cantidad de energía necesaria para extraer el material a partir de los minerales es emitida durante las reacciones químicas ocurridas en el proceso de la corrosión (Jones, 1996).

La velocidad de corrosión está definida como la velocidad de transferencia de una especie entre la superficie de un metal y el electrolito que lo contiene, lo cual se produce cuando la propia reacción de corrosión es muy rápida y uno de los reactivos o productos de corrosión tiene muy baja solubilidad en el fluido (ASM, 1992).

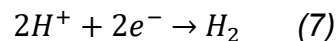
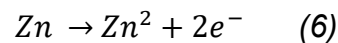
Existen numerosos factores que pueden influir en el proceso de la corrosión, los cuales pueden estar relacionados con:

- El medio de trabajo de los metales como son el contenido de oxígeno, el PH, la temperatura, los reactivos empleados, la presencia o no de inhibidores etc,
- Las características del material tales como la presencia de impurezas, los tratamientos térmicos empleados en la fabricación, la adición de películas protectoras, etc.

Por lo tanto, es necesario evaluar la relación entre el medio en que son utilizados los materiales y su deterioro.

2.5.1 Corrosión Electroquímica: La corrosión de los metales en medios acuosos es debida a un mecanismo electroquímico (Scully, 1968), caracterizado principalmente por la presencia de medios con conductividad electrolítica o electrolito (agua, agua de mar, soluciones salinas, humedad del suelo o atmosférica) que proporcionan el medio necesario para la transferencia de carga electrónica. En estos procesos, los ataques sobre los materiales se deben fundamentalmente a la diferencia de potencial entre el material y el electrolito, lo cual, sumado a diferentes aspectos como son heterogeneidades en la fase metálica, en el medio y en las condiciones físicas del sistema, se convierten en las causas fundamentales de este tipo de corrosión (Klapper et al., 2008).

La corrosión electrolítica puede ser expresada en función de reacciones químicas tal como la que podría ocurrir entre el Zinc y el ácido sulfúrico (Jones, 1996):



Las ecuaciones 1 y 2 representan las reacciones anódicas y catódicas (oxidación y reducción) presentes en este proceso, en el cual, el metal se disuelve (Ec.1) liberando electrones que se dirigen hacia a superficie contigua, estos reaccionan con H^{+} en el electrolito para formar H_2 (Ec.2), estas reacciones producen una transferencia de masa o intercambio de electrones que generan la corrosión sobre el metal. Por lo anterior, un cambio en el potencial electroquímico o en la actividad o disponibilidad de electrones, puede tener efectos importantes en la tasa de reacciones de corrosión (Jones, 1996).

Las leyes termodinámicas pueden explicar la estabilidad de especies químicas y reacciones asociadas con los procesos de corrosión electroquímica, en función de los cambios de energía presentes en los mismos, los cuales controlan la fuerza impulsora y la dirección de una reacción química, definiendo de esta manera la tendencia a la ocurrencia del fenómeno. Desde el punto de vista termodinámico, para que se produzca el fenómeno de corrosión se requiere que el potencial de equilibrio de la celda de corrosión sea positivo, así mismo, es indispensable conocer los procesos y principales características del medio.

El empleo del diagrama de Pourbaix permite estudiar, de una manera adecuada, los principales aspectos termodinámicos relacionados con la corrosión, ya que por medio de este es posible determinar los límites de estabilidad de un metal. Sin embargo, estas leyes y conocimientos no pueden predecir las tasas de corrosión para un metal determinado, para lo cual, se requiere el empleo de principios cinéticos (Roberge, 1999), (Jones, 1996).

2.5.2 Ley de Faraday: Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, por lo tanto, la tasa de flujo de electrones desde una interface de reacción es una medida de la velocidad de reacción. El flujo de electrones es medido como corriente (I), la proporcionalidad entre (I) y la masa que reacciona (m) en una reacción electroquímica está dada por la ley de Faraday (Jones, 1996):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F} \quad (8)$$

Donde:

m: Masa que reacciona

I: Corriente

T: Tiempo

a: Peso atómico

n: Número de electrones intercambiados por mol de la solución

F: Constante de Faraday

Dividiendo la masa que reacciona entre el tiempo y el área superficial A se obtiene la siguiente expresión:

$$r = \frac{m}{t \cdot A} = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad (9)$$

Donde:

i: Densidad de corriente (I/A).

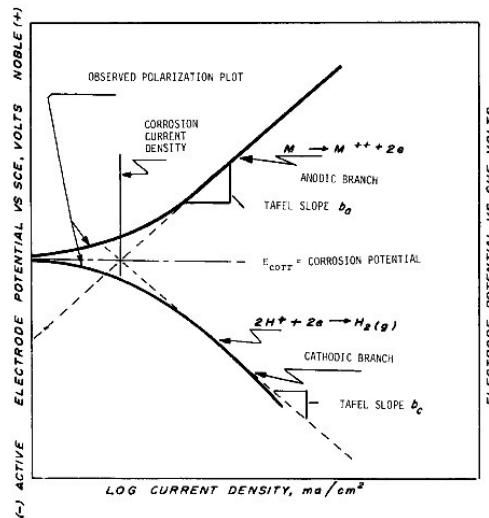
r: Tasa de corrosión

2.5.3 Técnicas Electroquímicas: Corresponden a técnicas encaminadas a establecer el comportamiento de los metales frente a un medio agresivo tales como:

- Polarización Potenciodinámica: Consiste en la aplicación de un barrido de potencial entre -250mV y +250mV con respecto al potencial de corrosión (Rey, 2008). Este barrido se realiza desde la zona catódica hacia la anódica, con una velocidad de barrido media de 0,1 mV/s y midiendo para cada uno de los puntos el valor de la densidad de corriente, el resultado se muestra en una gráfica de E vs el logaritmo de la densidad de corriente.

Con esta prueba es posible determinar directamente el valor de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), a partir de la proyección en el eje de las abscisas (logaritmo de la densidad de corriente) de la intersección de dos líneas rectas trazadas en los segmentos lineales de las zonas catódica y anódica de la curva de polarización potenciodinámica (región de la curva localizada en inmediaciones del potencial de corrosión), lo cual se presenta generalmente para potenciales entre ± 50 y ± 50 del valor de E_{corr} , tal como puede ser observado en la Figura 3.

Figura 3 Curva de polarización potenciodinámica



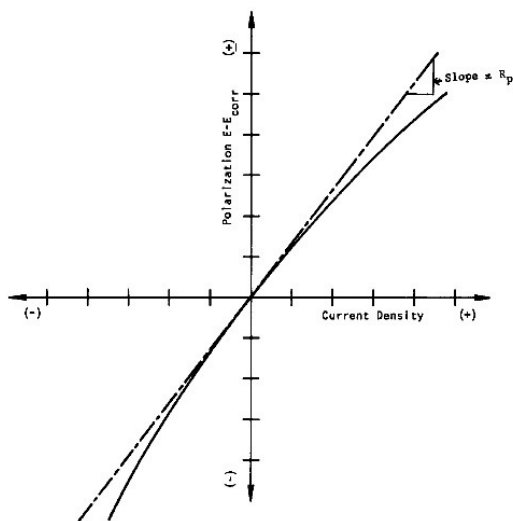
Fuente: ASTM G3-89

Así mismo, se pueden determinar las pendientes de Tafel, correspondientes a aquellas que mejor se ajustan a los datos medidos tanto en la zona catódica como anódica de las curvas de polarización potenciodinámica, obteniendo de esta manera, tanto la pendiente anódica b_a como catódica b_c , a partir de las cuales es posible establecer el coeficiente de Stern-Geary.

- Resistencia a la Polarización (RP): La resistencia a la polarización se puede relacionar con la tasa de corrosión general para los metales en o cerca de su potencial de corrosión E_{corr} (ASTM Standars, 2003). Corresponde a una técnica no destructiva que permite, a partir del establecimiento de la resistencia a la polarización de un metal, conocer su velocidad de corrosión en función de la relación lineal entre el cambio de potencial y la densidad de corriente resultante.

El método consiste en la aplicación de un potencial con una variación en función del tiempo desde -20 mV hasta +20 mV a partir del potencial de corrosión ($\Delta E = E - E_{corr}$), con una velocidad de barrido media de 0,1mV/seg, finalmente se obtiene una gráfica del potencial aplicado Vs la corriente medida (E vs i), tal como se puede observar en la Figura 4.

Figura 4 Determinación de Rp



Fuente: ASTM G3 - 89

La resistencia a la polarización para un electrodo está definida como la pendiente de la gráfica de potencial contra densidad de corriente para $i = 0$, cuya expresión es la siguiente:

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (10)$$

Con los valores de las pendientes anódica y catódica de las curvas de polarización potenciodinámica, es posible establecer el valor del coeficiente de Stern-Geary de la siguiente manera:

$$B = \frac{b_a * b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (11)$$

Donde:

B: Coeficiente de Stern-Geary (V)

b_a : Pendiente anódica Tafel

b_c : Pendiente catódica Tafel

Con estos datos es posible establecer la densidad de corriente de corrosión:

$$I_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (12)$$

Donde:

I_{corr} : Densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)

R_p : Resistencia a la polarización ($k\Omega * cm^2$).

La tasa de corrosión puede ser calculada a partir de la ley de Faraday de la siguiente manera:

$$CR = 3,27 * 10^{-3} * \frac{i_{corr} * EW}{\rho} \quad (13)$$

Donde:

CR: Velocidad de corrosión (mm/año)

EW: Peso equivalente del material (g)

ρ : Densidad del material corroído (g/cm³).

- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica: Se trata de una prueba no destructiva en condiciones de equilibrio, que permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de la superficie del electrodo, y entre estos, el valor de la resistencia de transferencia de carga Rp (Rey, 2008). Por medio de esta técnica es posible establecer el comportamiento de recubrimientos ya que en la interface electrodo – electrolito se desarrollan procesos como transferencia de carga, transporte de materia por difusión y adsorción de productos.

Con esta prueba es posible determinar la impedancia o capacidad de un circuito a resistir el paso de un flujo de corriente eléctrica. La impedancia electroquímica es medida por la corriente que pasa a través de una celda electroquímica cuando se le aplica una pequeña señal de excitación o potencial de corriente alterna AC de forma sinusoidal, cuya respuesta es una señal AC que puede ser medida como una suma de funciones sinusoidales.

La impedancia de un sistema puede ser calculada por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \phi)} \quad (14)$$

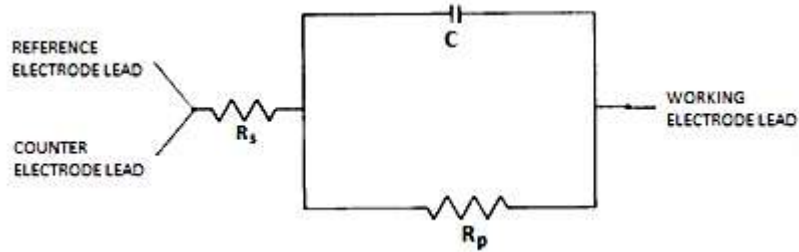
Donde:

E_o: amplitud de la señal

ω : frecuencia radial

Para la determinación de la impedancia en un sistema particular, se requiere adaptar los datos experimentales a un modelo eléctrico que permita obtener información de la resistencia de disolución, de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz, la Figura 5 presenta un diagrama del circuito de una célula simulada, en la cual se representan además de la capacitancia, las resistencias de la solución y de poros para un cierto tipo de sustrato sin recubrimiento, así como las posiciones para conectarla al potencióstato

Figura 5 Circuito Equivalente



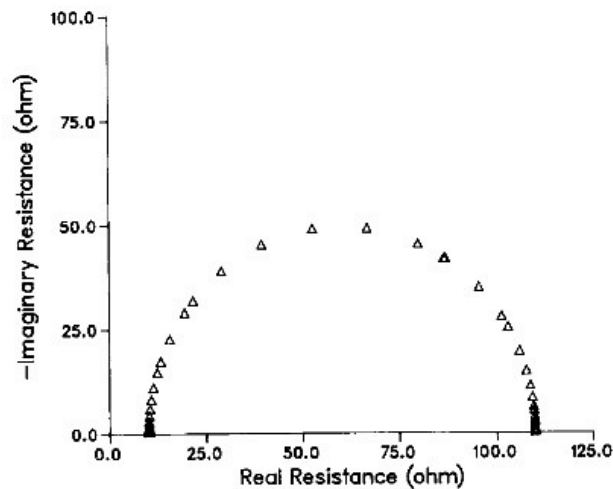
Fuente: ASTM G106 - 89

Los datos de impedancia pueden ser obtenidos principalmente a partir de los diagramas de Nyquist y de Bode.

- Diagrama de Nyquist: Consiste en la representación de la componente imaginaria de la impedancia multiplicada por -1 (eje Y) contra la componente de impedancia real (eje X) a diferentes frecuencias; los datos presentados en el eje Y son negativos y cada uno de los puntos corresponden a la impedancia para una frecuencia determinada, sin embargo, no es posible establecer la frecuencia para cada punto de la gráfica. Los valores presentados al lado derecho en el eje X corresponden a bajas frecuencias, mientras que las frecuencias altas se localizan en el lado izquierdo de la gráfica.

La impedancia en estos diagramas puede ser representada por medio de un vector de longitud Z y el ángulo entre este vector y el eje X se denomina el ángulo de fase (GAMRY, 2010). La Figura 6 presenta un diagrama de Nyquist de respuesta de impedancia electroquímica para la célula simulada.

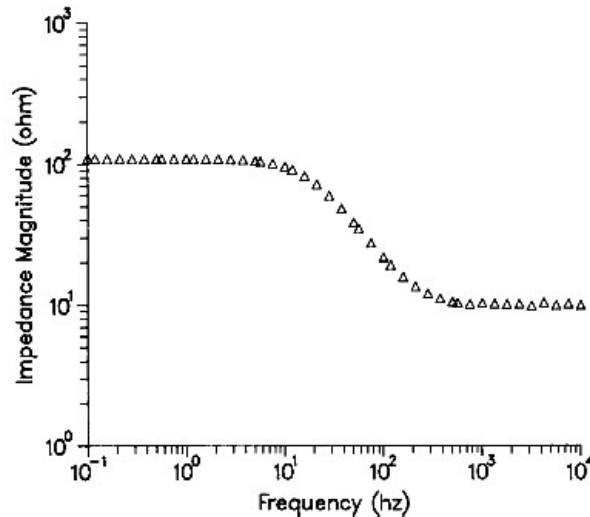
Figura 6 Diagrama de Nyquist



Fuente: ASTM G106 – 89

- Diagrama de Bode: Representa el comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia, por lo tanto, por medio de este es posible conocer la frecuencia para cada punto de la gráfica (en contraposición al diagrama de Nyquist), el gráfico relaciona el logaritmo de la impedancia medida (eje Y) con el logaritmo de la frecuencia (eje X). La Figura 7 presenta el diagrama de Bode para la célula simulada.

Figura 7 Diagrama de Bode



Fuente: ASTM G106 - 89

Para la investigación realizada, los ensayos de corrosión deben ser realizados en un celda electroquímica compuesta por los siguientes elementos:

- Electrodo de trabajo: Se trata del material en estudio y en éste ocurren las reacciones electroquímicas.
- Electrodo de referencia: Presenta un potencial conocido y constante el cual es definido con respecto al potencial de hidrógeno, se usa para conocer el potencial del electrodo de trabajo en diferentes condiciones que pueden generar deterioro del elemento que se analiza.
- Contra electrodo: Se emplea como electrodo auxiliar, permite cerrar el circuito y conocer el comportamiento de oxidación y de reducción en el electrodo de trabajo. Debe ser fabricado en un material inerte.
- Electrolito: Medio acuoso que permite el paso de la corriente mediante el flujo de iones.

2.5.4 Electrodo Cilindro Rotatorio: Corresponde a una herramienta que ha sido ampliamente recomendada por diferentes investigadores para el estudio de los procesos de erosión-corrosión en medios acuosos, así como para la determinación de los componentes y mecanismos que controlan dicho procesos (Stack, James, &

Lu, 2004), el cual si bien es cierto puede ser empleado para flujo laminar, resulta especialmente recomendable para aquellos procesos de alta transferencia de masa o flujo turbulento (Gabe, 1983).

Las principales ventajas de este sistema son: construcción relativamente sencilla, fácil operación, permite la realización de mediciones de tipo electroquímico, es compacto, provee un flujo estable y reproducible, requiere bajos volúmenes de flujo y permite la realización de mediciones electroquímicas y gravimétricas (Schorr Wiener, Olvera-Martínez, Mendoza-Flores, & Genesca, 2013). Así mismo, teniendo en cuenta el amplio rango de velocidades que maneja, permite reproducir satisfactoriamente las velocidades presentadas en campo.

- Transferencia de masa: En un flujo turbulento se puede presentar el arrastre de material desde la solución hacia la superficie de la tubería o desde esta hacia la solución, la velocidad de transporte de masa desde o hacia la superficie del metal es generalmente el factor que regula la velocidad de corrosión (Technical noted, 2007).

Cuando se analiza un flujo turbulento, la combinación de números adimensionales conocidos como correlación de transporte de masa, pueden ser usados de manera adecuada con el fin de establecer el coeficiente de transferencia de masa y la densidad de corriente límite (Heitz, 1996). Las principales correlaciones son:

$$Sh = a * Sc^b * Re^c \quad (15)$$

Donde:

Sh: Número de Sherwood

Sc: Número de Schmidt

Re: Número de Reynolds

a, b, c: Corresponden a constantes experimentales

$$Sh = \frac{kL}{D} \quad (16)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (17)$$

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad (18)$$

k: Coeficiente de transferencia de masa (ms^{-1})

L: Longitud característica (m)

D: Difusividad (m^2s^{-1})

ν : Viscosidad Cinemática (m^2s^{-1})

Para una reacción catódica controlada por transferencia de masa, el coeficiente de transferencia de masa k puede ser expresado por la siguiente relación (Olvera-Martínez, Mendoza-Flores, & Genesca, 2015):

$$k = \frac{i_{lim,i}l}{nFC_{b,i}} \quad (19)$$

Donde

$i_{lim,i}$: Densidad de corriente límite catódica asociada con la reacción de reducción de especies i presente en el fluido

n : número de electrones involucrados en las reacciones de reducción

F : Constante de Faraday

$C_{b,i}$: Concentración de especies i en el volumen del fluido.

Así las cosas, el número de Sherwood puede ser expresado en términos de la densidad de corriente límite catódica (Olvera-Martínez et al., 2015):

$$Sh = \frac{i_{lim}L}{nFDC_b} \quad (20)$$

Eisemberg y colaboradores encontraron una relación entre la densidad de corriente límite en una solución (i_{lim}) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro rotatorio (u_{RCE}), a una temperatura constante (Olvera-Martínez et al., 2015):

$$i_{Lim} = 0.0791nFC_b d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} u^{0.7} \quad (21)$$

Donde

i_{Lim} Se expresa en A/m^2

d : Diámetro del cilindro rotatorio (m)

u : Velocidad periférica del cilindro (ms^{-1}).

Así mismo, definieron una relación para la transferencia de masa k :

$$k = 0.0791u^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} \quad (22)$$

Las anteriores expresiones parten de la relación definida por los mismos autores (Peña, Pedraza, & Vásquez, 2010):

$$Sh = 0.0791Re^{0.7} Sc^{0.356} \quad (23)$$

Así mismo, en la literatura es posible encontrar una serie de correlaciones en función de los números adimensionales presentados anteriormente, a ser empleadas en el electrodo de cilindro rotatorio (Díaz, 2009), (Peña et al., 2010):

Newman:

$$Sh = 0.0791 \left[Re \left(\frac{R1}{R2} \right) \right]^{0.7} Sc^{0.356} \quad (24)$$

$$k = 0.0791 u^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} \left(\frac{R1}{R2} \right)^{0.7} \quad (25)$$

$$i_L = 0.0791 nFC u^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} \left(\frac{R1}{R2} \right)^{0.7} \quad (26)$$

Donde:

R1: Radio interno del cilindro

R2: Radio externo del cilindro

Wranglen y Colaboradores:

$$Sh = 0.0791 Re^{0.67} Sc^{0.33} \quad (27)$$

$$k = 0.0791 u^{0.67} d^{-0.33} \nu^{-0.34} D^{0.67} \quad (28)$$

$$i_L = 0.0791 nFC u^{0.67} d^{-0.33} \nu^{-0.34} D^{0.67} \quad (29)$$

- Hidrodinámica: Teniendo en cuenta su importancia, se presenta el esfuerzo de corte en la pared del cilindro rotatorio, el cual puede ser definido por medio de la expresión de *Silverman* (Olvera-Martínez et al., 2015):

$$\frac{\tau_w}{\rho u^2} = 0.0794 Re^{-0.3} \quad (30)$$

La ecuación anterior se deduce a partir de las expresiones del factor de fricción (f) encontradas para flujo turbulento presentadas a continuación (Díaz, 2009).

Correlación entre el factor de fricción y el número de Reynolds para flujo turbulento:

$$\frac{f}{2} = 0.0794 Re^{-0.3} \quad (31)$$

Correlación entre el esfuerzo de corte en la pared y el factor de fricción para el electrodo de cilindro rotatorio:

$$\frac{f}{2} = \frac{\tau_w}{\rho u^2} \quad (32)$$

Donde:

ρ : Densidad de la solución (Kgm^{-3}).

Así mismo, Silverman empleando el electrodo de cilindro rotatorio estudió el comportamiento de un acero al carbono en una solución de acetona y estableció una expresión para relacionar el esfuerzo de corte en la pared y la densidad de corriente límite (Klapper et al., 2008) (Silverman, 2004):

$$i_L = nFC \left[\frac{\tau_w}{\rho U} \right] \left[\frac{v}{D} \right]^{-0,644} \quad (33)$$

2.6 EROSIÓN – CORROSIÓN

Fenómeno que consiste en la acción conjunta de los procesos de erosión y corrosión produciendo una degradación acelerada del material, debido a la eliminación de las películas protectoras y exposición del sustrato a la acción del medio (API, 2003); se presenta un daño acumulativo inducido por la corrosión electroquímica y los efectos mecánicos causados por el movimiento relativo entre el electrolito y la superficie corroída, este movimiento es generalmente de alta velocidad caracterizado por producir un desgaste mecánico y efectos de abrasión (Roberge, 1999).

El comportamiento sinérgico entre la erosión y la corrosión en soluciones corrosivas que contienen partículas sólidas produce un aumento en el efecto negativo de la corrosión sobre las superficies (López, Sánchez, & Toro, 2005), (Toro, Sinatora, Tanaka, & Tschiptschin, 2001), ya que el efecto erosión – corrosión puede llegar a producir mayores velocidades de penetración en las paredes de las tuberías que la corrosión o la erosión solas (Machuca et al., 2010), haciendo que la pérdida de masa ocasionada por este fenómeno sea superior a la sumatoria de la pérdida de masa producida por los fenómenos de erosión y corrosión actuando separadamente (Islam & Farhat, 2017).

Este fenómeno genera un importante problema en la eficiencia y seguridad de la operación industrial de sistemas de conducción en tuberías metálicas, ya que las paredes de las tuberías se degradan no solo por el impacto de las partículas sólidas presentes en el fluido, sino por la corrosión electroquímica producida por el mismo (Y. Li, Burstein, & Hutchings, 1995).

El fenómeno de erosión – corrosión se presenta principalmente en tuberías, válvulas, bombas, boquillas, turbinas, deflectores y molinos, caracterizándose por generar ondas, surcos y bordes redondeados en la superficie (Roberge, 1999). Con el fin de evitar o mitigar los efectos negativos producidos por este fenómeno es importante la selección del material y el diseño de las estructuras, evitando velocidades muy altas, rugosidades en la superficie, obstrucciones y cambios abruptos en la dirección del flujo (Roberge, 1999). Así mismo, el empleo de recubrimientos duros mediante técnicas de deposición física en fase vapor han demostrado mejorar las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión de materiales metálicos sometidos a ambientes agresivos (Cáceres et al., 2012).

2.7 DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL

El desarrollo de la dinámica de fluidos computacional, presenta una estructura caracterizada por el pre-proceso, solver y un post-proceso (Xaman & Gijón-Rivera, 2016), por medio de la cual se pretende resolver las leyes de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía expresadas por medio de las ecuaciones de Navier-Stokes para comportamientos de fluidos en movimiento con soluciones analíticas muy complejas, empleando procedimiento y métodos numéricos tales como diferencias finitas, elementos finitos o volúmenes finitos (Villamizar, 2014).

Pre-proceso: Consiste en el establecimiento de las condiciones de entrada del sistema fluido a ser modelado, está caracterizado principalmente por la definición de una geometría, la generación de la malla numérica que representa el problema, la definición de los fenómenos físicos a simular, la determinación de las propiedades físicas del fluido y la definición de condiciones iniciales y de frontera (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).

Dependiendo del tipo de elemento, de la capacidad de computación disponible y de la precisión que se quiera en la resolución del flujo, se tendrá que definir una malla más o menos fina de elementos, así mismo, se deben definir los elementos mallados estructurados o no estructurados. El número de grados de libertad del problema deben ser definidos como el producto entre número total de nodos y el número de variables del problema.

Solver o solucionador: Consiste en buscar la solución a las ecuaciones energía, conservación de masa y cantidad de movimiento, a partir de la solución del modelo matemático que mejor represente las condiciones del fluido, empleando algunas de las técnicas de solución numérica mencionados anteriormente.

Post proceso: Etapa final de la dinámica de fluidos computacional, consiste en la recopilación y posterior representación gráfica de los resultados de la simulación, con el fin de obtener un adecuado análisis de la solución del problema, para lo cual es necesario contar como mínimo con la representación de la malla numérica, de los diagramas vectoriales, de los mapas de control de isolíneas, de los planos de superficie en 2D y 3D y de los campos de presión y velocidades (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).

2.7.1 Ecuaciones de fundamentales de cálculo: A continuación, se describen los sistemas necesarios para el análisis hidrodinámico empleando la dinámica de fluidos computacional.

2.7.1.1 Conservación de masa: La conservación de masa o ecuación de continuidad es un principio que establece que la masa de un sistema debe permanecer constante, las ecuaciones de conservación de masa en volúmenes de control se pueden describir como:

$$\frac{\partial(masa)}{\partial t} = \sum(q_{salida} - q_{entrada}) \quad (34)$$

Esta ecuación representa el balance de masa que entra, sale y la que se acumula en el volumen analizado, dicha medida se toma como q (kg/s) que es el flujo de la masa total que atraviesa los límites del volumen de control, la cual puede ser expresada en términos tensoriales como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (35)$$

Lo anteriormente mencionado se puede describir en la ecuación de continuidad de masa para fluidos incompresibles con densidades constantes y es:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (36)$$

Expresándolo de otra manera, la magnitud de salida y entrada son iguales, lo cual aplica para el caso de estudio puntual ya que hay una conservación de masa en todo el estudio, expresado en términos de densidades:

$$q_m = \rho VA = \text{constante} \quad (37)$$

$$(\rho VA)_{entra} = (\rho VA)_{salida} \quad (38)$$

Donde q_m es el flujo masico, ρ es la densidad del fluido, V es la velocidad media del sistema y A es el área de flujo.

En términos de derivadas se puede expresar en los siguientes términos

$$\frac{\partial}{\partial t} (a_q p_q) + \nabla \cdot (a_q \rho_q V_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \quad (39)$$

Donde V_q es la velocidad de la fase q y \dot{m}_{pq} caracteriza la masa de p a q y \dot{m}_{qp} caracteriza la transferencia de masa de q a p y que son capaces de especificar estos mecanismos por separado.

2.7.1.2 Ecuación de momento y movimiento: Consiste en la aplicación de la segunda ley de Newton (la fuerza resultante que actúa sobre una partícula de fluido es igual a la velocidad de cambio de la cantidad de movimiento de la partícula) y se obtienen igualando la tasa de cambio de la cantidad de movimiento a las fuerzas actuantes en cada dirección (Villamizar, 2014). Su forma general se presenta a continuación:

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + S_{Mx} \quad (40)$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + S_{My} \quad (41)$$

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + S_{Mz} \quad (42)$$

Las cuales en su forma vectorial se expresan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial t}(a_q \rho_q V_q) + \nabla \cdot (a_q \rho_q V_q V_q) = a_q \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_q + a_q \rho_q \bar{g} + \sum_{p=1}^n (\bar{R}_{pq} + \dot{m}_{qp} V_{qp}) + (\bar{F}_q + \bar{F}_{lift,q} + \bar{F}_{wl,q} + \bar{F}_{vm,q} + \bar{F}_{td,q}) \quad (43)$$

Donde $\bar{\tau}_q$ es el tensor de estrés a tensión de la partícula, este tensor se puede describir como:

$$\bar{\tau}_q = a_q \mu_q (\nabla V_q + \nabla V_q^t) + a_q \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q \right) \cdot V_q \bar{I} \quad (44)$$

Donde μ_q y λ_q son las viscosidades de la fase granular que llamaremos q, \bar{F}_q es la fuerza externa del cuerpo, $\bar{F}_{lift,q}$ es la fuerza de levante de las partículas, $\bar{F}_{wl,q}$ es la fuerza de lubricación, $\bar{F}_{vm,q}$ es una fuerza másica virtual y $\bar{F}_{td,q}$ es la fuerza de turbulencia de dispersión, en este caso del fluido-arena presente en la interacción, \bar{R}_{pq} es la fuerza de interacción entre fases y p es la presión compartida del sistema.

$$\sum_{p=1}^n \bar{R}_{pq} = \sum_{p=1}^n K_{pq} (V_p - V_q) \quad (45)$$

Donde K_{pq} es el coeficiente de cambio de momento en la interface mientras que V_p y V_q son las velocidades de fase.

Dicha ecuación representa el intercambio de momento entre medios y no incluye ninguna contribución debido a la turbulencia, por lo que es necesario modelarla teniendo en cuenta el término de fuerza de dispersión turbulenta, predispuesto en la ecuación de momento y movimiento, descrito como fuerza de dispersión turbulenta.

2.7.1.3 Conservación de energía: Se obtiene aplicando la primera ley de la termodinámica y para su descripción se debe tener en cuenta la entalpia por lo que la ecuación resultante se describe como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(a_q \rho_q h_q) + \nabla \cdot (a_q \rho_q \bar{u}_q h_q) = a_q \frac{\partial p_q}{\partial t} + \bar{\tau}_q \cdot \nabla \bar{u}_q - \nabla \bar{q}_q + S_q + \sum_{p=1}^n (Q_{pq} + \dot{m}_{pq} h_{pq} - \dot{m}_{qp} h_{qp}) \quad (46)$$

Donde h_q es la entalpia especifica de la fase q, q es el flujo de calor S_q es una fuente térmica que incluye una fuente de entalpia en este caso la radiación de la estufa de calentamiento, Q_{pq} es la intensidad de intercambio de calor entre p y q y h_{pq} que es la entalpia de la interfase.

2.7.1.4 Ecuaciones de Navier-Stokes: Definidas a partir de las ecuaciones de cantidad de movimiento y la relación de los esfuerzos con el gradiente de velocidad o de deformación angular y un segundo coeficiente de viscosidad, son un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, por medio de las cuales es posible describir el comportamiento de fluidos y gases con comportamiento Newtoniano (Villamizar, 2014). sin embargo, debido a las propiedades del flujo su solución directa solo puede ser obtenida para flujos con geometrías simples. Estas ecuaciones pueden ser expresadas de la siguiente manera:

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + S_{Mx} \quad (47)$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + S_{My} \quad (48)$$

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + S_{Mz} \quad (49)$$

Como se puede observar, se presentan tres ecuaciones con cuatro incógnitas, por lo que es necesario implementar la ecuación de continuidad definida por el principio de conservación de masa, con el fin de complementar el sistema de ecuaciones. Como se mencionó con anterioridad, estas ecuaciones solo pueden ser resueltas para flujos con geometrías simples, para sistemas turbulentos más complejos es necesario emplear modelos de cálculo basados en métodos numéricos (Villamizar, 2014).

2.7.2 Modelos de cálculo de flujo turbulento: Los flujos turbulentos se caracterizan por presentar fluctuaciones de alta frecuencia y pequeña escala en los campos de velocidad, proporcionando una cantidad inmanejable de información para describirlos completamente, como consecuencia de ello es posible realizar una manipulación de las ecuaciones que permita eliminar dichas fluctuaciones, sin embargo, este proceso trae como consecuencia la aparición de variables desconocidas adicionales, las cuales requieren del uso de modelos de turbulencia para ser determinadas (Andersson, Andersson, Hakansson, Mortensen, & van Wachem, 2012).

Existen diferentes modelos para la determinación del flujo turbulento, sin embargo, su uso depende de las características del problema que se va a resolver.

- DNS (Direct numerical simulation): Permiten resolver las ecuaciones de Navier-Stokes en dos y tres dimensiones de manera directa para flujos laminares y turbulentos, su dificultad radica en la necesidad de emplear mallas computacionales extremadamente finas con pasos de tiempo cortos, lo cual sumado a la no linealidad de las ecuaciones, produce procedimientos muy costosos en términos de tiempo y recursos computacionales (Andersson et al., 2012).
- LES (Large-Eddy simulation): Permite resolver remolinos de turbulencia de escalas intermedias a grandes dejando de lado aquellos de pequeña escala, por lo que requiere mallas menos densas que el modelo DNS, sin embargo, el costo computacional continúa siendo alto en comparación con métodos alternativos. La principal ventaja de este modelo consiste en que permite resolver de manera individual las turbulencias de mayores tamaños cuyo comportamiento es isotrópico, mientras que los remolinos pequeños que presentan un comportamiento anisotrópico se adaptan a las tasas de transferencia impuestas por los grandes remolinos manteniendo un equilibrio dinámico (Andersson et al., 2012). Se trata de una técnica intermedia entre

DNS y RANS, que requiere un costo computacional mayor que este último pero menor que DNS (Villamizar, 2014).

- RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes): Consiste en un método basado en una metodología de Reynolds que indica que una variable instantánea en un flujo (velocidad, viscosidad, presión, entre otras) puede ser dividida en una parte promedio y una parte fluctuante que varía con el tiempo, tal como se presenta a continuación, donde las variables con barra corresponden al valor promedio mientras que comilla hace referencia a la componente fluctuante de la variable (Andersson et al., 2012).

$$U_i = \bar{U} + u' \quad P_i = \bar{P} + p' \quad v_i = \bar{v} + v' \quad (50)$$

Esta metodología es llamada la descomposición de Reynolds, donde la descripción estadística del flujo está dada por la velocidad media del flujo y las cantidades de turbulencia. La componente promedio puede ser establecida a partir de una serie de flujos equivalente o en flujos no permanentes las variables instantáneas se promedian durante un periodo de tiempo corto comparado con el requerido para cualquier cambio del flujo, pero largo en comparación de las escalas de tiempo turbulentas (Villamizar, 2014). Las ecuaciones necesarias para el cálculo de las variables aplicando este modelo se derivan sustituyendo la forma descompuesta en las ecuaciones es de Navier-Stokes y tomando su promedio (Andersson et al., 2012), obteniendo los siguientes resultados:

Ecuación promedio de conservación de masa:

$$\nabla \cdot \bar{U} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = 0 \quad (51)$$

Ecuación promedio de la conservación de cantidad de movimiento en sus componentes (x y z):

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \bar{u} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial(-\rho \overline{u'u'})}{\partial x} + \frac{\partial(-\rho \overline{u'v'})}{\partial y} + \frac{\partial(-\rho \overline{u'w'})}{\partial z} \right) \quad (52)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial y} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \bar{v} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial(-\rho \overline{v'u'})}{\partial x} + \frac{\partial(-\rho \overline{v'v'})}{\partial y} + \frac{\partial(-\rho \overline{v'w'})}{\partial z} \right) \quad (53)$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{w}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \bar{w} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial(-\rho \overline{w'u'})}{\partial x} + \frac{\partial(-\rho \overline{w'v'})}{\partial y} + \frac{\partial(-\rho \overline{w'w'})}{\partial z} \right) \quad (54)$$

Como se puede observar, en estas ecuaciones aparecen términos tensoriales adicionales caracterizados por $-\rho \overline{u_i u_j}$ referidos al esfuerzo de Reynolds y son correlaciones entre las diferentes fluctuaciones de velocidad

del flujo, cada uno de los cuales está conformado por una matriz simétrica 3 x 3, cuya diagonal principal contiene los esfuerzos aparentes normales mientras que los demás términos contienen los esfuerzos aparentes de corte (Villamizar, 2014). El tensor de esfuerzos de Reynolds se representa por $\tau_{i,j}$ y se compone de la siguiente manera:

$$\tau_{i,j} = \begin{bmatrix} -\overline{\rho u' u'} & -\overline{\rho v' u'} & -\overline{\rho w' u'} \\ -\overline{\rho u' v'} & -\overline{\rho v' v'} & -\overline{\rho w' v'} \\ -\overline{\rho u' w'} & -\overline{\rho v' w'} & -\overline{\rho w' w'} \end{bmatrix} \quad (55)$$

El tensor de esfuerzos de Reynolds adiciona 6 nuevas incógnitas a las ecuaciones de Navier-Stokes, las cuales para ser resueltas requieren el empleo de un modelo de turbulencia, entre los cuales se encuentran modelos de cero ecuaciones (longitud de mezcla), una ecuación (k -algebraico), dos ecuaciones ($k - \varepsilon$, $k - \omega$, SST).

2.7.2.1 Modelo de turbulencia k -épsilon (k - ε): El modelo K - ε es uno de los modelos de turbulencia más implantado a nivel industrial y académico debido a la presencia de ε en la ecuación de transporte para k y a su importancia en la interpretación de la turbulencia (Andersson et al., 2012). Es un modelo con dos ecuaciones de transporte para representar las propiedades turbulentas del flujo, teniendo en cuenta la presunta relación existente entre las tensiones de Reynolds y la acción de los esfuerzos viscosos (Villamizar, 2014).

La primera variable de este modelo es la energía cinética turbulenta (K), dicha variable determina la energía cinética turbulenta, mientras que la segunda variable representa la tasa de disipación de la energía cinética turbulenta (ε), las cuales pueden ser escritas de la siguiente manera (Wilcox, 1998), (B. Launder & Sharma, 1974), (Bardina, Huang, & Coakley, 1997):

- Energía cinética turbulenta:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\rho}{\rho x_i}(\rho k u_i) = \frac{\rho}{\rho x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) + \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (56)$$

- Disipación turbulenta:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\rho}{\rho x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\rho}{\rho x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + G_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{K} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad (57)$$

Donde:

G_k : Generación de energía cinética turbulenta debido a los gradientes de velocidad medios.

G_b : Generación de energía cinética debido a la flotabilidad.

Y_M : Contribución de la dilatación fluctuante en turbulencia compresible.

$C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$, $C_{3\epsilon}$: Constantes determinadas experimentalmente.

μ_t : Viscosidad turbulenta.

σ_k : Número de Prandtl en función de k .

σ_ϵ : Número de Prandtl en función de ϵ .

2.7.2.2 Modelo de viscosidad turbulenta aplicado a modelos de turbulencia k - ϵ : Como ya se mencionó, el modelo k - ϵ resulta ser ampliamente empleado para diferentes análisis de flujo turbulento, sin embargo, presenta algunas limitaciones de comportamiento tales como la imposibilidad de modelar adecuadamente el flujo con curvaturas considerables, por lo tanto, se han desarrollado modificaciones al modelo que permiten representar de manera adecuada flujos giratorios, tales como RGN k - ϵ y Realizable k - ϵ .

El modelo Realizable k - ϵ , hace referencia a un modelo que satisface ciertas limitaciones en términos de esfuerzos normales, presentes en la física general de fluidos turbulentos, basada en las aproximaciones realizadas por Boussinesq y en definiciones generales de la viscosidad turbulenta, simulando adecuadamente el comportamiento de flujos giratorios turbulentos y flujos tipo chorro.

La siguiente expresión representa los esfuerzos normales de Reynolds para fluidos incompresibles.

$$\overline{u'_i u'_i} = \frac{2}{3}k - 2\nu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \quad (58)$$

Este modelo se diferencia de los modelos tradicionales por la adaptación de una nueva ecuación que involucra la variable C_μ propuesta originalmente por Reynolds y una nueva ecuación de disipación de energía cinética basada en la ecuación de la raíz media fluctuante de la vorticidad. La viscosidad de Eddy puede ser calculada a partir de:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (59)$$

Y utilizando la ecuación de viscosidad turbulenta donde:

$$\nu = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (60)$$

Podemos determinar una relación para la viscosidad turbulenta cinemática del sistema:

$$\nu_t = \frac{\rho}{\mu_t} \quad (61)$$

Donde por definición los valores de esfuerzo $\overline{u'_i u'_i}$ deben ser positivos, de no ser así, el modelo de por si no sería realizable, es decir, cuando cumple la siguiente condición:

$$\frac{k}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} > \frac{1}{3C_\mu} \approx 3.7$$

Este modelo fue propuesto por Shih et al. 1995, con el fin de mejorar las deficiencias del modelo estándar mencionadas anteriormente, adoptando una ecuación nueva basada en los parámetros diferenciales descritos anteriormente, encontrando que la ecuación final para el modelo k- ε realizable es (Lavado & Spalding, 1974):

$$\frac{\partial(\rho \bar{u}k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \bar{v}k)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial y} \right] + P_k + G_k + \rho \varepsilon + Y_M \quad (62)$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{u}k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \bar{v}k)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right] + \rho C_1 - \rho C_2 \varepsilon \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_1 \varepsilon \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \quad (63)$$

Donde

$$C_1 = \max \left[0.43, \frac{\eta}{\eta + 5} \right] \quad (64)$$

$$\eta = S \frac{k}{\varepsilon} \quad (65)$$

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}} \quad (66)$$

Una diferencia fundamental entre el modelo realizable y el modelo estándar es que C_μ ya no es constante y puede ser calculada por medio de (Versteeg & Malalasekera, 2007):

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{kU^*}{\varepsilon}} \quad (67)$$

dónde

$$U^* = \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \tilde{\Omega}_{ij}\tilde{\Omega}_{ij}} \quad (68)$$

Siendo

$$\tilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}W_k \quad (69)$$

Donde se ve el tensor de la velocidad de rotación media en un marco de referencia móvil con la velocidad angular. Las constantes de modelo están dadas por:

Las constantes A_0 y A_s están definidas como $A_0 = 4.04$ y $A_s = \sqrt{6 \cos \phi}$ donde (Versteeg & Malalasekera, 2007):

$$\phi = \frac{1}{3} \cos^{-1}(\sqrt{6W}) \quad (70)$$

$$W = \frac{S_{ij}S_{jk}S_{ki}}{\tilde{S}} \quad (71)$$

$$\tilde{S} = \sqrt{S_{ij}S_{ij}} \quad (72)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) \quad (73)$$

Como se puede observar la función C_μ es la función de la tasa de rotación, la tensión media, los campos de turbulencia y la velocidad angular de rotación del sistema donde en la ecuación $\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$ (59) se puede recuperar el valor estándar de 0.09 para subcapas inerciales en capas límites en equilibrio.

Con el fin de garantizar que el modelo funcione bien dentro de la programación se establecieron para fluidos mixtos tradicionales y son las siguientes (Versteeg & Malalasekera, 2007):

$$C_{1\varepsilon} = 1.44$$

$$C_{2\varepsilon} = 1.9$$

$$C_{3\varepsilon} = \tanh \left| \frac{\bar{v}}{\bar{u}} \right|$$

$$\sigma_k = 1.0$$

$$\sigma_\varepsilon = 1.2$$

2.7.3 Teoría de la Discretización: En general se puede definir el proceso de discretización, como la aproximación de una variable continua en un número finito de puntos. En la dinámica de fluidos computacional se realiza una aproximación de los valores de las variables del flujo continuo en una serie de puntos definidos por una malla que representa de manera discreta la geometría del sistema en estudio (discretización espacial), a diferentes tiempos (discretización temporal) empleando un sistema de ecuaciones algebraicas que representen las ecuaciones continuas (integrales o diferenciales) propias del fenómeno fluido analizado (discretización de las ecuaciones)

2.7.3.1 Métodos de Discretización: Los sistemas de flujo de fluidos turbulentos de geometrías complejas definidas por medio de modelos tipo RANS, se caracterizan por presentar ecuaciones diferenciales en derivadas parciales no lineales que no pueden ser resueltas de manera analítica, por lo que se requiere el empleo de métodos numéricos caracterizados por ser una técnica eficiente, que permite resolver modelos complejos, a menor costos que las técnicas experimentales y con tiempos de respuesta relativamente cortos, para las ecuaciones de masa, momento y energía (Xaman & Gijón-Rivera, 2016). Los principales métodos que se emplean son los siguientes:

- Método de diferencias finitas (MDF): Propuesto por Euler en el siglo XVIII, consiste en reemplazar, en cada nodo de una malla que representa el

dominio de solución del problema, la ecuación diferencial de una variable desconocida por aproximaciones finitas usando polinomios ajustados o una solución de ecuaciones de Taylor, obteniendo una ecuación algebraica para cada nodo de la malla con la variable desconocida como incógnita. Con este procedimiento se definen las aproximaciones de diferencias finitas para la primera y segunda derivada de la variable desconocida con respecto a las coordenadas en términos de los valores nodales (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).

Esta metodología es muy aplicada para problemas de geometrías simples, sin embargo, no se recomienda cuando se requieren mallas no regulares ni para flujos con trayectorias curvilíneas, por lo tanto, no es muy utilizado para problemas prácticos de ingeniería.

- Método de volúmenes finitos: Inicialmente desarrollado como una forma especial del método de diferencias finitas, en el cual se aplica la forma integral de las ecuaciones de conservación en nodos localizados en el centroide de los volúmenes de control (delimitado por una malla) en los cuales se divide el dominio del problema a solucionar. En cada uno de los nodos, se determina el valor de la variable que se va a resolver para lo cual se requiere discretizar las ecuaciones mediante cuadraturas obteniendo, de esta manera, una ecuación algebraica para cada centroide del volumen de control, la cual está relacionada con los nodos vecinos (Xaman & Gijón-Rivera, 2016). Teniendo en cuenta que la variable se determina para el centroide del volumen de control, es necesario interpolarla para definir su valor en las caras de dichos volúmenes.

Este método es ampliamente utilizado en la dinámica de fluidos ya que es conservativo (existe conservación de masa, momento y energía en las ecuaciones discretizadas), dentro del volumen de control (principalmente para mallas finas), así mismo, todos los términos aproximados tienen significado físico y puede ser empleado para geometrías simples y complejas.

- Método de elementos finitos: Desarrollado por Turner et al, en 1956 para desarrollos estructurales y posteriormente fue introducido al análisis de las ecuaciones de campo en medios continuos para la solución de las ecuaciones de Euler y Navier-Stokes. Corresponde a una generalización de los métodos de principio variacional y de residuos pesado, en los la solución de una ecuación diferencial se basa en la combinación lineal de unas funciones de aproximación que cumplen las condiciones de frontera y de unos parámetros desconocidos que satisfacen la ecuación diferencial (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).

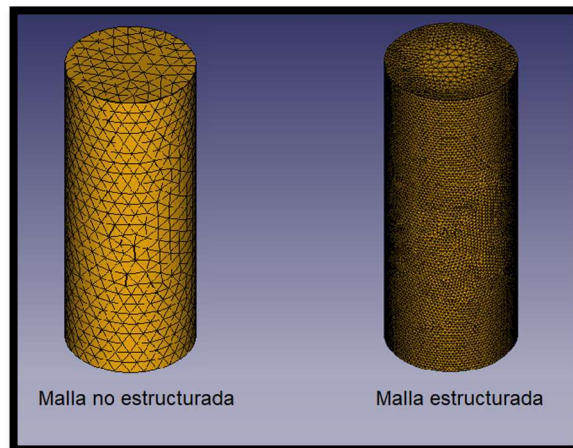
El empleo de este método está restringido por la rigidez matemática necesaria para su implementación, obteniendo resultados muy similares a los encontrados por volúmenes finitos (Lozano, 2015), así como por la dificultad

de encontrar funciones de aproximación adecuadas para geometrías muy complejas.

2.7.3.2 Discretización Espacial: Corresponde a la primera etapa de la Dinámica de Fluidos Computacional y es necesaria para obtener la solución numérica de las ecuaciones, consiste en dividir el dominio de cálculo en una malla con elementos más finos compuesta por celdas (volúmenes de control), caras y nodos; sitios en los cuales se calcularán las variables desconocidas empleando algún método de aproximación. Para el diseño de la discretización espacial, se debe prestar atención al tamaño de las celdas ya que mallas muy gruesas producirán resultados erróneos, mientras que mallas demasiado finas requieren costos computacionales demasiado altos. En función de la complejidad de la geometría del sistema a simular se pueden realizar dos tipos de mallas, los cuales se presentan en la Figura 8:

- Mallas estructuradas: Son utilizadas para geometrías simples, están formadas por nodos fácilmente identificad por los índices (i, j) para mallas en 2D y (i, j, k) para 3D, las celdas generadas son cuadriláteros y hexaedros y cada uno de ellos tiene 4 o 6 vecinos para geometrías en 2D y 3D respectivamente (Lozano, 2015).
- Mallas no estructuradas: Empleadas para geometrías muy complejas, son muy flexibles y se adaptan a la forma del dominio, las celdas y nodos generados presentan formas mezclas de cuadriláteros y triángulos para geometrías 2D y hexaedros y tetraedros para 3D, los cuales no presentan ningún tipo de orden, por lo que no pueden ser identificados directamente por sus índices. Los métodos de discretización que mejor se le adaptan son volúmenes y elementos finitos (Lozano, 2015).

Figura 8 Tipos de Mallas



Fuente: Autor

2.7.3.3 Discretización Temporal: Es requerida únicamente para sistemas de flujos no permanentes y consiste en dividir el periodo de tiempo del fenómeno a estudiar en pasos de tiempo Δt , es decir, dividir el tiempo intervalos definidos como pasos de tiempo, pudiendo resolverse por medio de procesos implícitos o explícitos.

- Método implícito: Permite establecer el valor del volumen fraccional en cada iteración antes de pasar al siguiente paso de tiempo, para su uso se tienen en cuenta los esquemas estándar de interpolación en diferencias finitas, se utilizan para obtener los flujos de cara para todas las celdas, incluidas las cercanas interfaces con la ventaja de ser incondicionalmente estable.

Cuando se usa el esquema implícito para la discretización en el tiempo, los esquemas estándar de interpolación en diferencias finitas, los esquemas ascendentes de primer y segundo y los esquemas HRIC modificados, definen los gradientes necesarios para la construcción de valores escalares en cada una de las caras de las celdas predispuestas por la discretización, determinando cálculos en términos de difusión secundaria con respecto a un diferencial en el tiempo, por lo que es usado ampliamente para obtener los flujos de cara para todas las celdas, incluidas las cercanas a la interfaz.

$$\frac{\alpha_q^{n+1} \rho_q^{n+1} - \alpha_q^n \rho_q^n}{\Delta t} V + \sum_f (\rho_q^{n+1} U_f^{n+1} \alpha_{qf}^{n+1}) = \left[S_{\alpha_q} + \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \right] V \quad (74)$$

Como esta ecuación requiere de los valores de la fracción de volumen en el paso de tiempo actual, es una ecuación de transporte escalar estándar que se resuelve iterativamente para cada una de las fracciones de volumen de la fase secundaria en cada paso de tiempo. Este esquema puede ser empleado tanto para cálculos dependientes del tiempo como de estado estable.

Algunas de las ventajas que representa el uso de dicho modelo son la interactividad entre ecuaciones que facilita la resolución de las mismas dentro del proceso de discretización y la lectura en cada nivel antes de pasar al siguiente paso de tiempo, otra ventaja importante recae es que dicho sistema es incondicionalmente estable en cuanto al tamaño del paso del tiempo, lo que reduce el error porcentual en la lectura de valores en un segmento de tiempo determinado.

- Método explícito: Se determina el nuevo valor de la variable a partir del valor del paso de tiempo anterior, presenta inestabilidad para valores de número de Courant (C_o) mayores a 1. La ecuación de cálculo es la siguiente:

$$\rho_P \frac{\phi_P^n - \phi_P^0}{\Delta t} V_P + \sum_f \vec{A}_f \cdot (\rho \vec{U})_f \phi_f^0 = \sum_f \Gamma_f \vec{A}_f \nabla_f \phi^0 + S_P V_P \phi_P^0 + S_u V_P \quad (75)$$

$$C_o = \frac{U \Delta t}{\Delta x} \quad (76)$$

2.7.3.4 Discretización de las ecuaciones: Tal como se realiza la discretización espacial y temporal del sistema, es necesaria la realización de la discretización de las ecuaciones empleadas para la solución del sistema, la cual consiste en generar

un sistema de ecuaciones algebraicas de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el flujo, para lo cual se parte de la ecuación de transporte presentada a continuación, la cual representa la tasa de cambio de una variable general (ϕ) en función de la tasa de incremento de la variable por convección, difusión y fuentes dentro del volumen de control (Villamizar, 2014):

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\phi\vec{U}) = \nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi) + S_\phi \quad (77)$$

En esta ecuación el primer término corresponde a una derivada temporal de la variable (ϕ), el segundo es un término convectivo, el tercero es el término difusivo mientras que el último corresponde al término fuente. Para el proceso general de discretización, se requiere integrar esta ecuación sobre un volumen de control tridimensional:

$$\int_{VC} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int_{VC} \nabla \cdot (\rho\phi\vec{U}) dV = \int_{VC} \nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi) dV + \int_{VC} S_\phi dV \quad (78)$$

Aplicando el teorema de divergencia de Gauss sobre los términos convectivos y difusivos, esta ecuación se convierte en:

$$\int_{VC} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int_A \hat{n} \cdot (\rho\phi\vec{U}) dA = \int_A \hat{n} \cdot (\Gamma\nabla\phi) dA + \int_{VC} S_\phi dV \quad (79)$$

Siendo \hat{n} el vector unitario normal a la superficie dA .

Teniendo en cuenta la necesidad de ajustar las ecuaciones a intervalos de tiempo de análisis, se requiere integrar la ecuación con respecto a un pequeño intervalo de tiempo:

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{VC} \rho\phi dV \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_A \hat{n} \cdot (\rho\phi\vec{U}) dA dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_A \hat{n} \cdot (\Gamma\nabla\phi) dA dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} S_\phi dV dt \quad (80)$$

Aplicando ecuaciones de aproximación para las integrales de los términos temporal, convectivo, difusivo y fuente, caracterizadas por un arreglo colocado cuyas variables se localizan en el centroide de las celdas y teniendo en cuenta que para flujos unidimensionales el volumen de control cuenta con dos celdas vecinas, para flujos bidimensionales con cuatro celdas vecinas y para flujos tridimensionales seis celdas vecinas se llega a las siguientes ecuaciones genéricas de discretización para fluidos permanentes:

$$a_P \phi_P = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + S_u \quad (81)$$

$$a_C \phi_C = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + a_4 \phi_4 + S_u \quad (82)$$

$$a_C \phi_C = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + a_4 \phi_4 + a_5 \phi_5 + a_6 \phi_6 + S_u \quad (83)$$

Donde a corresponde a los coeficientes de la variable ϕ para cada una de las celdas vecinas (1,2,3...) y S_u es el coeficiente independiente de linealización. Como caso

particular se presentan a continuación las ecuaciones discretizadas de momento y continuidad empleadas en el presente trabajo:

- Discretización de la ecuación de momento: La ecuación del momento se obtiene configurando $\phi = u$ para obtener:

$$a_p u = \sum_{nb} a_{nb} u_{nb} + \sum P_f A \cdot \hat{i} + S \quad (84)$$

El campo de presión y los flujos de masa se conocen en el centro del volumen de control, pero no en la cara del mismo; por lo tanto, no es posible obtener el campo de velocidad, razón por la cual se requiere implementar un esquema de interpolación para conocer los valores de presión interfaciales. Entre los esquemas de interpolación más empleados se encuentra el Estándar, que consiste en interpolar los valores de presión en las caras utilizando los coeficientes de la ecuación de momento (Rhie & Chow, 1983), esta metodología es adecuada cuando la variación de presión entre los centros celulares sea suave.

- Discretización de la ecuación de continuidad: Partiendo de la integración de la ecuación de continuidad sobre el volumen de control se llega a la siguiente ecuación discreta:

$$\sum_f^{N_{faces}} J_f A_f = 0 \quad (85)$$

Siendo J_f el flujo de masa a través de la cara f del volumen de control, el cual puede ser expresado por medio de la ecuación:

$$J_f = \hat{J}_f + d_f(p_{c0} - p_{c1}) \quad (86)$$

Donde P_{c0} y P_{c1} son las presiones dentro de las dos celdas a cada lado de la cara, y \hat{J}_f contiene la influencia de las velocidades en estas celdas. El término d_f es una función de $\bar{a}P$, correspondiente al promedio de los coeficientes a_p de la ecuación de momento de las caras de la celda f .

Las ecuaciones discretizadas de momento y continuidad deben ser resueltas secuencialmente, para lo cual se requiere el empleo de algoritmos de acople presión – velocidad.

- Algoritmos de acople presión – velocidad: Existen diferentes metodologías para la solución de las ecuaciones continuidad y momento de sistemas de flujos discretizados, entre los cuales se encuentran los siguientes: Malla Desplazada, Gradiente de Presión, Algoritmo SIMPLE, Algoritmo SIMPLER, Algoritmo SIMPLEC y Algoritmo PISO. En el desarrollo del presente trabajo se empleó el Algoritmo SIMPLE para el acople presión – velocidad.
 - o Algoritmo SIMPLE: Fue desarrollado hace más de cuatro décadas; diseñado para solucionar fluidos compresibles e incompresibles, es numéricamente eficiente y estable y permite trabajar cualquier tipo de geometría (Xaman & Gijón-Rivera, 2016). Su aplicación se basa en la

suposición de un campo de presiones que permite el cálculo de la distribución de velocidades, la cual es posteriormente corregida por medio de la ecuación de continuidad hasta llegar a la solución real del problema. Este método puede ser resumido de la siguiente manera (Xaman & Gijón-Rivera, 2016):

- Suponer un campo de presión y velocidad (P^* , u' y v'), con los cuales se calculan los F 's necesarios para resolver u^* y v^* (valores corregidos), con las ecuaciones de momento para u y v presentadas a continuación.

Ecuaciones de momento para u :

$$F_e^u = (\rho u)_E A_e = \frac{(\rho u)_{i,j} + (\rho u)_{i+1,j}}{2} A_e \quad (87)$$

$$F_w^u = (\rho u)_P A_w = \frac{(\rho u)_{i-1,j} + (\rho u)_{i,j}}{2} A_w \quad (88)$$

$$F_s^u = (\rho v)_{i,j} A_n = \frac{(\rho v)_{i,j} + (\rho v)_{i,j+1}}{2} A_n \quad (89)$$

$$F_s^u = (\rho v)_{i,j-1} A_s = \frac{(\rho v)_{i,j-1} + (\rho v)_{i+1,j-1}}{2} A_s \quad (90)$$

Ecuaciones de momento para v :

$$F_e^v = (\rho v)_{i,j} A_e = \frac{(\rho v)_{i,j} + (\rho v)_{i,j+1}}{2} A_e \quad (91)$$

$$F_w^v = (\rho v)_{i-1,j} A_w = \frac{(\rho v)_{i-1,j} + (\rho v)_{i-1,j+1}}{2} A_w \quad (92)$$

$$F_n^v = (\rho v)_N A_n = \frac{(\rho v)_{i,j} + (\rho v)_{i,j+1}}{2} A_n \quad (93)$$

$$F_s^v = (\rho v)_P A_s = \frac{(\rho v)_{i,j-1} + (\rho v)_{i,j}}{2} A_s \quad (94)$$

- Determinar u^* y v^* de las ecuaciones de momento
- Determinar P' a partir de la aplicación de la ecuación de corrección de presión presentada a continuación

$$P = P^* + P' \quad (95)$$

- Aplicar las ecuaciones de corrección de los campos de velocidad para determinar los valores corregidos de u y v

$$u = u^* + u' \quad (96)$$

$$v = v^* + v' \quad (97)$$

- Resolver la ecuación de energía discretizada

Comprobar criterio de convergencia, si este cumple indica que se tienen los resultados para el problema fluido, en caso contrario se reemplazan los valores de siendo P la nueva presión estimada y u y v los nuevos valores de velocidad estimada y se repite el proceso iterativo hasta cumplir este criterio.

- Algoritmo SIMPLEC: Este algoritmo fue propuesto por Van Doormal y Raithby, funcionalmente es igual al algoritmo SIMPLE, con la diferencia en la forma de calcular las correcciones de velocidad y presión, facilitando el proceso iterativo debido a que en su procedimiento se evita la definición de un valor óptimo para el factor de relajación de la presión (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).
- Algoritmo PISO: Conocido como algoritmo de Presión implícita con la división de operadores o (Pressure Implicit with Splitting of Operators) es muy recomendable para todos los cálculos de flujo transitorio, especialmente cuando se quiere usar un gran paso de tiempo. (Para los problemas que utilizan el modelo de turbulencia LES, que generalmente requiere pasos de tiempo pequeños, el uso de PISO puede resultar en un mayor costo computacional, por lo que se debe considerar SIMPLE o SIMPLEC en su lugar). PISO puede mantener un cálculo estable con un paso de tiempo mayor y un factor de sub-relajación de 1.0, tanto para el momento como para la presión. Para problemas de estado estable, PISO con corrección de vecinos no proporciona ninguna ventaja notable sobre SIMPLE o SIMPLEC con factores óptimos de relajación insuficiente (Xaman & Gijón-Rivera, 2016).

2.7.4 Ecuaciones de Modelo de Volúmenes Fraccionales: A través del desarrollo del proyecto se ha planteado una variedad de incógnitas donde cada una adopta un diferencial de soluciones, una de ellas nace en la necesidad de saber la cantidad de material silíceo presente en la intersección entre el eje y el agua en un tiempo determinado de tiempo y en unas coordenadas específicas en el espacio (X , Y y Z), es por esta razón que el concepto de volúmenes fraccionales fue una de las necesidades al adoptar el conjunto de ecuaciones desarrollado para solucionar esta incógnita.

Cuando se habla de fluidos multifase, estos se deben tomar como mecanismos interconectados que incorporan dentro de si el concepto de fracciones de volumen fásico, indicado por α_q a través de todo el documento.

Las fracciones de volumen representan el volumen presente por cada fase en un lugar determinado en coordenadas (X , Y y Z). La derivación de las ecuaciones de conservación se puede realizar promediando el equilibrio o presencia instantánea local para la lectura de la fase estudiada en dicho momento (Anderson & Jackson, 1967), utilizando el enfoque de la teoría de la mezcla (Bowen, 1976).

El volumen de fase se define como:

$$Vq = \int_V a_q dv \quad (98)$$

Donde

$$\sum_{q=1}^n a_q = 1 \quad (99)$$

La densidad efectiva de q es:

$$\hat{p} = a_q p_q \quad (100)$$

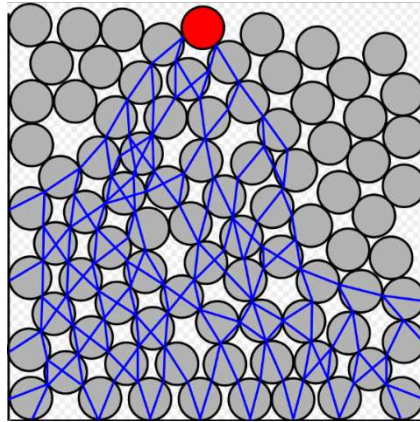
Donde p_q es la densidad física de la fase q.

2.7.5 Ecuaciones de impulso fluido-sólido: Las ecuaciones de impulso fluido sólido se basan en un conjunto de estudios y ecuaciones desarrolladas por una variedad de modelos matemáticos, los cuales incluyen los modelos de colisión entre partículas, la teoría de fluidos granulares con texturas binarias y partículas esféricas y ecuaciones empíricas de velocidad de la arena.

- Teoría para flujos granulares de texturas binarias inelásticas y partículas esféricas: Se dice que un material se encuentra en reposo cuando la suma de las fuerzas que actúan sobre el material particulado está en equilibrio, es decir, su valor es cero, sin embargo, dicho equilibrio suele perderse al aplicar fuerzas sobre el material; así, los fluidos pierden solidez y empiezan a fluir con tan solo aplicar una fracción de fuerza sobre los mismo, a este tipo de sistemas se llama formación de cadenas de esfuerzos y arcos.

Para que esto pueda suceder, el peso de una partícula determinada debe equilibrarse con la fuerza normal y la fricción estática debidas a las partículas vecinas, es decir un grano debe estar sostenido por otro en su parte inferior y así sucesivamente hasta llegar al fondo de las paredes del recipiente; esta sucesión de esfuerzos puede deducirse como una cadena donde cada parte del esfuerzo esta sostenido por esfuerzos transmitidos de partícula a partícula, así mismo, si se aplicara una fuerza a los granos de la parte superior, dicha fuerza sería transmitida hacia la parte inferior del material (Aste, Di Matteo, & Tordesillas, 2007). La Figura 9 presenta la formación de cadenas de esfuerzo (en azul) uniendo los puntos de contacto de partículas adyacentes, donde el peso de la esfera roja es repartido entre varias partículas del material (Aste, Di Matteo, & D'Agliano, 2002).

Figura 9 Formación de Cadenas de Esfuerzo



Fuente: Duran, J., Reisinger A., Sands, Powders, and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials.

Por otro lado, cuando el contenedor es cilíndrico, refiriéndonos a un caso puntual, la presión en el fondo de dicho contenedor aumenta al incrementarse la altura hasta su nivel de llenado final. La presión hidrostática se puede calcular a través de la ley de Stevin de la siguiente manera:

$$P = \rho gh \quad (101)$$

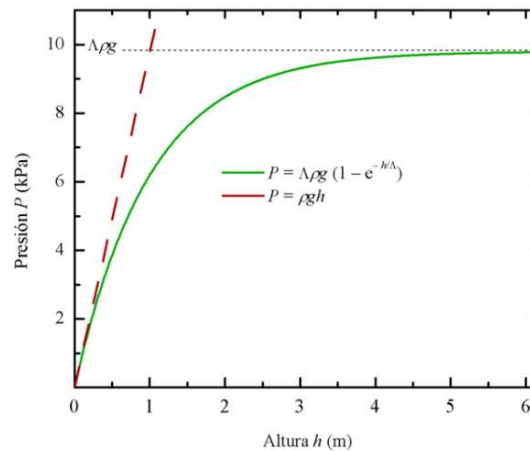
donde P es la presión hidrostática, ρ es la densidad del fluido, g es el valor de la aceleración de la gravedad y h es la altura de la columna de fluido (Resnick, Halliday, & Krane, 2001).

En dicho caso, donde el material estudiado es arena predispuesto en un recipiente cilíndrico, la presión en el fondo de igual manera se incrementa, sin embargo, dicha presión deja de aumentar a su vez que aumenta cierta altura H . A. Janssen descubrió que la presión sobre las paredes de un contenedor que alberga un material granular sigue la siguiente relación (Rayleigh, 1906):

$$P = A\rho g(1 - e^{-h/A}) \quad (102)$$

Donde A es el parámetro que depende de la fricción entre la pared del recipiente y los granos de arena y su valor generalmente está alrededor de la magnitud del radio del contenedor, este comportamiento es conocido como efecto Janssen, y puede ser observado en la Figura 10.

Figura 10 Relación altura presión fase sólida



Tomado de: Duran, J., Reisinger A., Sands, Powders, and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials

Una manera de explicar dicho efecto radica en la transmisión de esfuerzos entre los mismos granos, y dependiendo de la forma de distribución, las cadenas de esfuerzos pueden dirigir los mismos hacia las paredes del contenedor.

En este caso, el fluido se encuentra compuesto por dos materiales uno líquido y otro en estado sólido, inicialmente es estado estacionario por lo que la teoría de flujos granulares se ve aplicada a fluidos compuestos (poli fluidos) por lo que cada uno tiene que tomarse como un fluido aparte, más las interacciones entre fluidos (método de lun et al. Y Chapman) los cuales aplican las ecuaciones de conservación y las formas integrales de las ecuaciones constitutivas de cantidades tales como la tasa de disipación de energía y las tensiones para el flujo de una mezcla binaria de materiales granulares. El promedio del conjunto de la cantidad de partícula única asociada con partículas de la especie i de la mezcla granular binaria se define como (Badzioch & Hawksley, 1970),

$$\psi_i = \frac{1}{n_1} \int \psi_i T_i^{(1)}(r, c_i; t) dC_i, \quad i = \alpha, \beta \quad (103)$$

donde n_1 es la densidad del número de partículas, $T_i^{(1)}$ es la función de distribución de la velocidad de una sola partícula correspondiente a la especie i (α o β) de partículas. La ecuación de cambio para el valor medio de la cantidad de partículas ψ_i es

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n_i \psi_i \rangle + \nabla \cdot \langle n_i C_i \psi_i \rangle - \langle n_i D_i \psi_i \rangle = -\nabla \cdot \theta_{ii} + Z_{ii} + \phi_{cif} \quad i \neq j \quad (104)$$

Y

$$D_i \psi_i = \frac{\partial \psi_i}{\partial t} + c_i \cdot \frac{\partial \psi_i}{\partial r} + b_i \cdot \frac{\partial \psi_i}{\partial c} \quad (105)$$

donde b_i es la fuerza corporal por unidad de masa de sólidos, los subíndices denotan cantidades asociadas con cualquiera de las partículas α y β .

2.7.6 Modelos de colisión particular: Cuando dos o más cuerpos con movimiento, ya sea lineal o no, chocan entre sí, entre ellos actúan fuerzas internas que hacen que el movimiento lineal de sus energías y momentos varíen, generando un intercambio de las variables predispuestas entre cuerpos; es necesario recalcar que para que se genere dicha colisión, no es necesario que dichos cuerpos hayan estado en contacto en un sentido microscópico, basta con que dichos cuerpos se hayan aproximado bastante como para que hubiera interacciones entre ellos (Trautz, 1916).

Una característica fundamental de dicho fenómeno se basa en el hecho de que las fuerzas causantes del fenómeno de por sí determinan lo que ocurre durante el proceso; como consecuencia de este hecho la velocidad del sistema de colisiones va a ser constante, ya que la aceleración del centro de masas es producida únicamente por las fuerzas externas que actúan sobre el sistema.

Para una colisión entre partículas, inelásticas esféricas de diferente tamaño, las velocidades de post colisión y pre colisión son descritas como:

$$C'_{1i} = C_{1i} - \frac{m_j}{m_0} (1 + e_{ij})(k \cdot e_{12ij})k \quad (106)$$

$$C'_{2i} = C_{2i} - \frac{m_j}{m_0} (1 + e_{ij})(k \cdot e_{12ij})k \quad (107)$$

Donde $m_0 = m_\alpha + m_\beta$, e_{ij} es el coeficiente de restricción entre las partículas j e i .

Dichas formulas son presentadas por Goldsmith en la serie de experimentos en los cuales el coeficiente de restitución fue modificado para diferentes materiales. Para ambos, tanto los resultados teóricos como experimentales, el coeficiente de restitución para colisión entre diferentes materiales es encontrado y depende directamente de las propiedades de cada material y la velocidad de impacto; según Lun y Savage (Comparison of kinetic) dicho modelo depende del coeficiente de restitución en el fluido en partículas esféricas idénticas (Burbano de Ercilla, 2003).

El coeficiente de restitución o como se conoce popularmente cociente de restitución es una medida de conservación de energía cinética de choque entre partículas, el cual se expresa como el cociente entre la velocidad relativa inicial de las dos partículas en interacción, dicho coeficiente expresado como C_R refleja valores de intervalo de números reales que van desde cero a uno, es decir, una variabilidad $0 \leq C_R < 1$ reflejando en su naturaleza un valor medio de colisión; si el valor de la colisión es 0, se asume que dicha colisión es perfectamente inelástica; mientras que si dicho valor resulta ser 1, es considerado como choque inelásticos (Burbano de Ercilla, 2003).

$$C_R = \frac{\text{velocidad relativa tras la colisión}}{\text{velocidad relativa antes de la colisión}} \quad (108)$$

2.7.7 Ecuaciones empíricas para la velocidad de la arena: Matousek (2004), entrega un set de ecuaciones empíricas encontradas para los casos empíricos particulares de arena y grava. En particular, para un régimen laminar se tiene la ecuación de Stokes.

En particular, para el régimen laminar (o para el caso $d < 0.1$ mm) se toma la ecuación de Stokes

$$v_t = \frac{424(S_s - S_f)}{S_f} d^2 \quad (109)$$

Por otro lado, para un régimen de transición (para $0.1 < d < 1$ mm), se tiene la ecuación de Budryk.

$$v_t = \frac{8.925}{d} \left[\sqrt{1 + 95 \frac{(S_s - S_f)}{S_f} d^3} - 1 \right] \quad (110)$$

Finalmente, si se presenta un régimen turbulento (para $d > 1$ mm), se tiene la ecuación de Rittinger.

$$v_t = 87 \sqrt{\frac{S_s - S_f}{S_f}} d \quad (111)$$

Para estas tres ecuaciones se considera que S_s y S_f son la densidad específica de los sólidos P_s/P_w y del líquido P_f/P_w .

2.7.8 Concentración del Área Interfacial: Se define como el área interfacial entre dos fases por unidad de volumen de mezcla. Este es un parámetro importante para predecir las transferencias de masa, momento y energía a través de la interfaz entre las fases. Al usar el modelo multifase de Euler/Navier-Stokes con fases secundarias no granulares, puede ser calculada de dos maneras:

- Por medio de una ecuación de transporte para la concentración del área interfacial, esto permite una distribución de diámetros de burbuja y efectos de coalescencia / rotura.
- Empleando una relación algebraica entre un diámetro de burbuja específico y la concentración del área interfacial.

Los modelos de área interfacial algebraica se derivan de la relación de área superficial a volumen, para una burbuja esférica o gota, definidos por:

$$A_p = \frac{\pi d_p^2}{\frac{1}{6}\pi d_p^3} = \frac{6}{d_p} \quad (112)$$

Donde d_p es el diámetro de la burbuja o gota, el modelo algebraico es usado cuando se usa el modelo multifase euleriano.

2.7.9 Funciones de barrera estándar: En esta sección describiremos las ecuaciones de funciones de barrera o pared, con el fin de pre definir la tensión de corte en cada una de las paredes, así como las condiciones de contorno de transporte en el recipiente en las ecuaciones k y ε y las ecuaciones de ley de pared o muro estudiadas anteriormente; a través de dichas condiciones en las ecuaciones de momento en la pared, se calculan los valores de k y ε cerca de la pared, por lo que dichas ecuaciones implican cálculos de velocidad que denotaremos como u^* , valor que está representado generalmente en la siguiente expresión (Nigro, Stori, & Zanotti, 2015):

$$\frac{|u - u_{wall}|}{u_*} = f(y^+) = \begin{cases} y^+ & \text{para } y^+ > 5 \\ 5 \log(y^+) + C_{wall,1} & \text{para } 5 < y^+ < 30 \\ 2.5 \log(y^+) + C_{wall,2} & \text{para } y^+ > 30 \end{cases} \quad (113)$$

$$\text{Con } y^+ = \frac{y_{wall} u^*}{\nu} \quad (114)$$

Para el desarrollo de dichas ecuaciones es necesario tener en cuenta que el modelo $k - \varepsilon$ no es válido en proximidades de la pared donde el valor de Reynolds es bastante bajo y los efectos de viscosidad predominan; adicionalmente a lo anteriormente citado, es necesario resaltar el que vector velocidad \mathbf{u}^* es una tangente de \mathbf{t}_w debido a la condición de deslizamiento $n=0$ denotada especialmente en la superficie del vidrio, el tensor de tensión viscoso $\sigma = \nu [\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T]$ en Γ_w está dado por

$$t_w = n \cdot \sigma - (n \cdot \sigma \cdot n) n \quad (115)$$

El uso de leyes de muro logarítmico lleva al siguiente conjunto de condiciones de contorno que deben prescribirse en un límite interno ubicado a una distancia y de la pared Γ_w . El desarrollo de funciones de barrera estándar usado en el proyecto se basa en modelo propuesto por Launder y Spalding en el trabajo titulado "The Numerical Computation of Turbulent Flows", las cuales son de amplio uso en flujos industriales (B. . Launder & Spalding, 1974).

- Momento: La ley de la pared para los rendimientos de velocidad media

$$U^* = \frac{1}{k} \ln(Ey^*) \quad (116)$$

dónde

$$U^* = \frac{U_p C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{\tau_w / \rho} \quad (117)$$

Es la velocidad adimensional.

$$y^* = \frac{\rho C \mu^{1/4} K_p^{1/2} Y_p}{\mu} \quad (118)$$

Es la distancia adimensional de la pared, donde se pueden definir los valores para:

K = von Kármán constante (= 0.4187)

E = constante empírica (= 9.793)

U_p = velocidad media del fluido en el nodo cercano a la pared

K_p = energía cinética de turbulencia en el nodo cercano a la pared

Y_p = distancia del punto a la pared

μ = viscosidad dinámica del fluido

Dichos valores resultan ser los más adecuados para las funciones de barrera que a su vez dependen de los valores de Reynolds del flujo implementado; cuando el flujo resulta ser inferior a 15 en la variable y^* las funciones de barrera tienden a ser inestables y presentan deterioro en su solución; es por esta razón que se puede decir que para valores superiores de Reynolds, la capa logarítmica puede extenderse a valores de varios miles, mientras que para valores de número de Reynolds bajos, la capa límite se puede tomar como de primer orden en unos pocos cientos de unidades, por lo que idealmente se tiene que evitar el uso de funciones de pared para dichos fluidos, ya que limitan el número de nodos y por lo tanto la sensibilidad en la capa límite.

Generalmente con el fin de garantizar un número suficiente de celdas en la capa límite se usan mallas estructuradas cuando $y^* > 11.225$ en los logaritmos de muralla y cuando la malla tiene valores $y^* < 11.225$ en sus celdas adyacentes a la pared, se aplica la relación de esfuerzo deformación laminar descrita como (Brank & W.A, 2015).

$$U^* = Y^* \quad (119)$$

Cabe señalar que, las leyes de la pared para la velocidad media y la temperatura se basan en la unidad de muralla, Y^* en lugar de Y^+ ($\rho U_\tau Y / \mu$) (Kuzmin, Mierka, & Turek, 2007).

- Energía: A través de toda la simulación ha sido evidente el uso de ecuaciones relacionadas con el transporte de energía y momento aplicadas a fluidos generando una ley logarítmica muy similar a la aplicada en procesos de temperatura media en el fluido, por lo que de igual manera que la ley usada en barreras para la velocidad media, la ley de barreras para diferenciales en temperaturas empleadas comprende las siguientes leyes:

$$\frac{\delta}{\delta_T} = \sqrt{Pr} \quad (120)$$

- o Ley lineal para la subcapa de conducción térmica, o subcapa viscosa térmica, donde la conducción es importante

- Ley logarítmica para la región turbulenta donde los efectos de la turbulencia dominan la conducción

Dichas leyes hacen generalmente referencia al grosor de capa de conducción térmica. El grosor de la subcapa de viscosidad difiere de fluido a fluido, es decir, que depende directamente del número de Prandtl donde más alto sea dicho valor, el grosor de la subcapa de impulso resulta ser mucho menor; un ejemplo de dicho fenómeno se ve reflejado en fluidos como el aceite, mientras que por el contrario en fluidos con números de Prandtl más bajos, el valor de la subcapa de impulso resulta ser mucho mayor.

En flujos altamente compresibles, la distribución de la temperatura en la región cercana a la pared puede ser significativamente diferente de la de los flujos subsónicos bajos, debido al calentamiento por disipación viscosa. en el desarrollo del proyecto, las funciones de temperatura de la pared incluyen la contribución del calentamiento viscoso(Viegas, Rubesin, & Horstman, 1985).

La fórmula implementada para leyes de muralla tiene la siguiente forma compuesta:

$$T^* = \frac{(T_w - T_p) \rho C_p C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{\dot{q}} = \left\{ pr y^* + \frac{1}{2} \rho Pr \frac{C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{\dot{q}} U_p^2 \right\} \quad (y^* < y_T^*) \quad (121)$$

Y

$$T^* = \frac{(T_w - T_p) \rho C_p C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{\dot{q}} \quad (122)$$

$$T^* = \left\{ Pr_t \left[\frac{1}{k} \ln(E y^*) + P \right] + \frac{1}{2} \rho Pr \frac{C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{\dot{q}} \{ Pr_t U_p^2 + (Pr - Pr_t) U_c^2 \} \right\} \quad (y^* > y_T^*) \quad (123)$$

En la cual se parte de una ecuación inicial para calcular el valor, acoplando también la ecuación dada por Jayatilleke en su trabajo titulado "The Influence of Prandtl Number and Surface Roughness on the Resistance of the Laminar Sublayer to Momentum and Heat Transfer" (Jayatillaka, 1969):

$$P = 9.24 \left[\left(\frac{Pr}{Pr_t} \right)^{3/4} - 1 \right] \left[1 + 0.28 e^{-0.007 Pr / Pr_t} \right] \quad (124)$$

Ecuaciones donde (Jayatillaka, 1969):

K_p = Energía cinética turbulenta en el primer nodo P cercano a la pared

ρ = Densidad del fluido

C_p = Calor específico del fluido

\dot{q} = Flujo de calor de la pared
 T_p = Temperatura en el primer nodo P de pared cercana
 T_w = Temperatura en la pared
 Pr_f = Número de Prandtl molecular ($\mu C_p / K_f$)
 Pr_t = Número de Prandtl turbulento (0.85 en la pared)
 A = Constante de Van Driest (= 26)
 U_c = Magnitud de la velocidad media en $y^* = Y_T^*$

- Ley de murallas modificada para las rugosidades: La ley de murallas, teniendo en cuenta las rugosidades, indica que el valor de la distribución de la velocidad media tiene la tendencia a tomar valores de pendiente en (1/k) pero con una intersección diferente, por lo que se puede deducir que:

$$\frac{U_p U^*}{\tau_w / \rho} = \frac{1}{k} \ln \left(E \frac{\rho U^* Y_p}{\mu} \right) - \Delta B \quad (125)$$

Donde

$$U^* = C_\mu^{1/4} K^{1/2} \quad (126)$$

$$\Delta B = \frac{1}{K} \ln f_r \quad (127)$$

Dicha función, referida a rugosidad logra cuantificar el desplazamiento de la intersección debido a efectos de rugosidad por superficies; esta rugosidad depende directamente del tipo de material y del factor de rugosidad de los mismo.

Cabe anotar que de por sí, no existe una ecuación de rugosidad universal establecida válida para todos los modelos; por otro lado, para materiales como los granos de arena o compuestos con geometrías similares, se ha encontrado que se correlaciona con la altura de la rugosidad no dimensional. Datos experimentales demuestran que la función de rugosidad no se toma como una única función, sino que toma un diferencial de formas dependiendo de su valor, por lo que se pueden simplificar en tres valores. Se ha observado que hay tres regímenes distintos:

Superficies suaves ($K_s^+ \leq 2.25$)

Superficies transicionales ($2.25 < K_s^+ \leq 90$)

Superficies rugosas ($K_s^+ > 90$)

Según los datos generados en las investigaciones realizadas por Cebaci y Bradshaw en su investigación titulada "Momentum Transfer in Boundary Layers", los efectos de la rugosidad son insignificantes en el régimen hidrodinámicamente suave, sin embargo, se vuelven cada vez más importantes en regímenes de transición y en superficies totalmente irregulares

Para el régimen hidrodinámicamente suave ($K_s^+ \leq 2.25$):

$$\Delta B = 0 \quad 128$$

Para el régimen transitorio ($2.25 < K_s^+ \leq 90$):

$$\Delta B = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{K_s^+ - 2.25}{87.75} + C_s K_s^+ \right] \cdot \sin\{0.4258(\ln K_s^+ - 0.811)\} \quad (129)$$

donde C_s es una rugosidad constante, y depende del tipo de rugosidad.

Y para el régimen altamente rugoso ($K_s^+ > 90$):

$$\Delta B = \frac{1}{k} \ln (1 + C_s K_s^k) \quad (130)$$

Para solucionar el problema de rugosidad dentro de la simulación es necesario evaluarla bajo las ecuaciones

$$\Delta B = 0 \quad 128,$$

$$\Delta B = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{K_s^+ - 2.25}{87.75} + C_s K_s^+ \right] \cdot \sin 0.4258(\ln K_s^+ - 0.811) \quad (129)$$

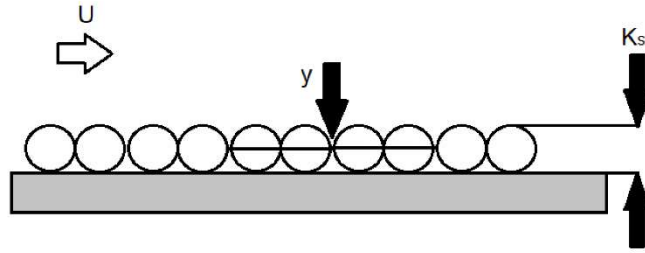
$$\Delta B = \frac{1}{k} \ln (1 + C_s K_s^k) \quad (130)$$

Dependiendo del caso de estudio, posteriormente, se evalúa el esfuerzo cortante en la pared y las otras funciones como la temperatura y las cantidades turbulentas, aplicando la ley de murallas modificada presentada en la ecuación $\frac{U_p U^*}{\tau_w / \rho} = \frac{1}{k} \ln \left(E \frac{\rho U^* Y_p}{\mu} \right) - \Delta B$ (125) y aplicando las siguientes condiciones:

- La subcapa viscosa es totalmente establecida solo cerca de paredes hidráulicamente lisas.
- En el régimen de rugosidad de transición, los elementos de rugosidad son ligeramente más gruesos que la subcapa viscosa y comienzan a perturbarla, de modo que, en flujos completamente ásperos, la subcapa se destruye y los efectos viscosos se vuelven insignificantes.

En la Figura 11 se demuestra la rugosidad equivalente de algunos granos de arena por medio de una pared con una capa de esferas muy compactas, que representan una altura de rugosidad promedio (Schlichting & Gersten, 2006).

Figura 11 Rugosidad Equivalente



Fuente: Autor

Debe suponerse que la rugosidad tiene un efecto de barrera en cada grano que interactúa en el sistema, su interferencia es aproximadamente el 50% de su altura total

$$y^+ = y^+ + K_s^+ / 2 \quad (131)$$

Este cambio es el tratamiento predeterminado para paredes rugosas en todos los modelos de turbulencia basados en la w -ecuación y para los siguientes modelos de turbulencia basados en la E -ecuación, cuando se utilizan con funciones de pared estándar y escalables. Se recomienda el uso de funciones de pared escalables:

Estándar, RNG y realizable modelo $K - \epsilon$
Modelos de estrés Reynolds.

- Fases presentes: Cuando se usan funciones de murallas para el transporte e interacción entre fases, el software asume que dichos compuestos se comportan de manera análoga en cuanto a la transferencia de calor; la ley de las murallas para poli fluidos se puede expresar para fluidos de propiedades constantes sin disipación viscosa como:

$$Y^* = \frac{(Y_{i,w} - y_i) \rho C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{J_{i,w}} = [Sc y^*] \quad (y^* < y_T^*) \quad (132)$$

$$Y^* = \frac{(Y_{i,w} - y_i) \rho C_\mu^{1/4} K_p^{1/2}}{J_{i,w}} = \left[Sc_t \left[\frac{1}{K} \ln(Ey^*) + P_c \right] \right] \quad (y^* < y_T^*) \quad (133)$$

donde Y_i es la fracción de masa de la especie local, Sc y Sc_t son los números de Schmidt moleculares y turbulentos, y $J_{i,w}$ es el flujo de difusión de las especies i en la pared. Se debe tener en cuenta que P_c y Y_c^* se calculan de manera similar a P y Y_t^* , con la diferencia de que los números Prandtl siempre se reemplazan por los números Schmidt correspondientes.

- Turbulencia: En los modelos $k - \epsilon$, la ecuación K se resuelve en todo el dominio, incluidas las celdas adyacentes a la pared. La condición límite K para imponer en la pared es

$$\frac{\partial k}{\partial n} = 0 \quad (134)$$

Dónde n es la coordenada local normal a la pared.

La producción de energía cinética G_k , y su tasa de disipación, ϵ en las celdas adyacentes a la pared, que son los términos fuente en la ecuación K, se calculan sobre la base de la hipótesis del equilibrio local. Bajo este supuesto, se supone que la producción k y su tasa de disipación son iguales en el volumen de control adyacente a la pared.

Por lo tanto, la producción de k se basa en la ley logarítmica y se calcula a partir de:

$$G_k \approx \tau_w \frac{\partial U}{\partial y} = \tau_w \frac{\tau_w}{k \rho C_\mu^{1/4} K_p^{1/2} Y_p} \quad (135)$$

Teniendo en cuenta:

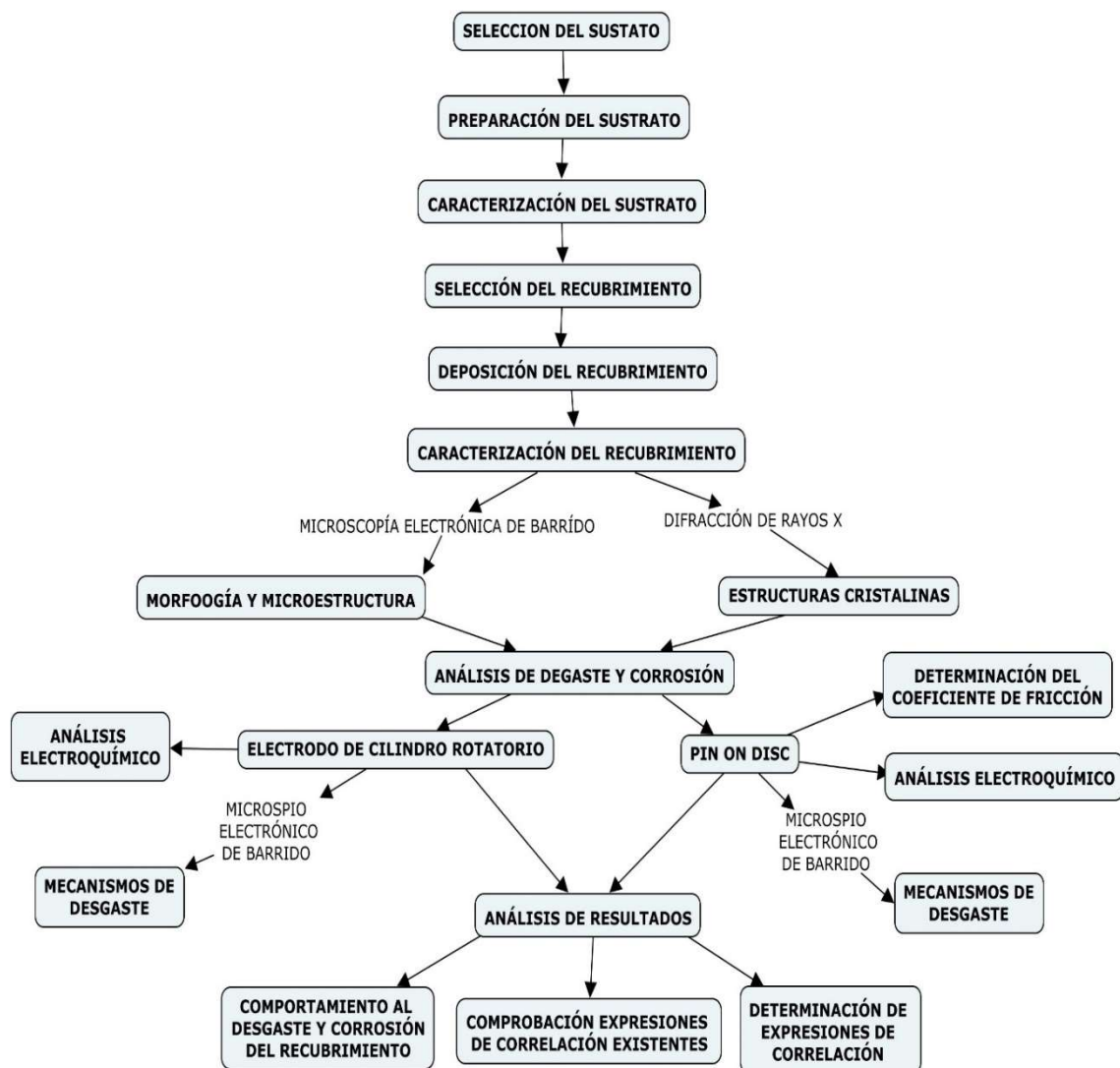
$$\epsilon p = \frac{C_\mu^{3/4} K_p^{3/2}}{K Y_p} \quad (136)$$

Dichas ecuaciones no se resuelven en la celda adyacente, sino que se resuelve usando la ecuación $\epsilon p = \frac{C_\mu^{3/4} K_p^{3/2}}{K Y_p}$ (136).

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta la complejidad del proyecto y los equipos necesario para el cumplimiento de los objetivos planteados, el componente experimental de la investigación se desarrolló conjuntamente en el Instituto para la Innovación en Ciencia y Tecnología de los Materiales Incitema – Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y en el laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá. En la Figura 12 se presenta el diagrama de flujo empleado para su realización.

Figura 12 Diagrama de Flujo



Fuente: Autor

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En función de los procedimientos planteados para el cumplimiento de los objetivos se definieron dos tipos de sustratos para ser trabajados: probetas cilíndricas para ser utilizadas en el electrodo cilindro rotatorio, con un diámetro aproximado de 12,2mm y 9,7mm de altura y probetas cuadradas para utilizarlas en el Pin on Disc, con aproximadamente 25,4mm de lado, en la Figura 13 se pueden observar las probetas trabajadas.

Figura 13 Probetas trabajadas



Fuente: Autor

La preparación de las probetas fue realizada en las instalaciones del Incitema, para las probetas cuadradas se empleó una pulidora Dace Technologies Nano 200 DT con velocidad variable, por medio de la cual se realizó el pulido de cada una de las muestras empleando papel abrasivo (desde No. 80 hasta 2500) y paño con adición de alúmina hasta lograr una superficie de espejo. Para las probetas cilíndricas se empleó un eje horizontal rotatorio que permitió realizar su pulido con papel abrasivo y paño. En la Figura 14 se presentan los equipos empleados.

Figura 14 Equipos Pulido de Probetas



Fuente: Autor

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

Esta actividad fue realizada en los laboratorios del Incitema. Se definieron las principales características del sustrato tales como: la microestructura por medio de un Microscopio óptico de alta resolución Leica DVM2500, la microdureza por medio del micro durómetro digital Qualitest y la composición química con el Espectrómetro

de emisión de chispa Q8 Magellan. Estos equipos pueden ser observados en la Figura 15.

Figura 15 Equipos Caracterización del Sustrato



Microscopio óptico de alta resolución Leica (a). Micro durómetro digital Qualitest (b). Espectrómetro de emisión de chispa Magellan (c). Fuente: Autor

3.3 OPTIMIZACIÓN DEL DE RECUBRIMIENTO EN CrSiN

Este procedimiento se desarrolló en el Laboratorio de Tratamiento Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, se realizó por la técnica Deposición Física de Vapor (PVD por sus siglas en inglés) con un Magnetrón Sputtering reactivo balanceado, el cual es presentado en la Figura 16. Dentro del desarrollo del presente trabajo fue necesaria la optimización tanto del equipo como de las condiciones de deposición. La optimización del equipo consistió fundamentalmente en el reemplazo de los componentes del magnetrón, en el ajuste de la bomba mecánica, y en la detección y selle de fugas encontradas en las válvulas, en los acoples de unión y en las bridas construidas para pasadores eléctricos, por medio de la adquisición e instalación de o-ring poliméricos y sellos de metálicos.

Figura 16 Magnetrón Sputtering Balanceado



Fuente: Autor

El equipo consta fundamentalmente de una cámara de vacío que contiene el porta sustrato y el blanco, así como una serie de bridas con sellos poliméricos y de cobre,

diseñadas para la disposición de atravesadores eléctricos, entrada de gases, medidores de presión, instalación de bombas, conexión del magnetrón, instalación del shutter y ventana de visualización.

El magnetrón balanceado consta de un anillo de 12 juegos de tres imanes de neodimio (36 en total) rodeando un juego de tres imanes localizados en posición vertical, los cuales deben tener una polaridad magnética inversa a los del anillo exterior.

La presión base se logra por medio de una bomba mecánica que lleva al sistema hasta una presión de 0,06 mbar, a partir de la cual es necesario el uso de una bomba turbomolecular por medio de la cual la cámara es llevada a una presión inferior a $4 \cdot 10^{-6}$ mbar; cada una de estas bombas cuenta con su respectivo sensor de presión.

Teniendo en cuenta que la deposición del recubrimiento requiere de una atmósfera reactiva de Argón – Nitrógeno, se realiza una inyección de los gases a la cámara de vacío, para lo cual se cuenta con válvulas micrométricas y medidores de flujo másico (flujómetros) para cada gas, lo que permite conocer la cantidad de Ar y N que entra a la cámara. La producción del plasma se logra a partir de la aplicación de una corriente, la cual es generada por medio de una fuente DC pulsada. Los principales componentes mencionados anteriormente pueden ser observados en la Figura 17.

Figura 17 Principales Componentes Magnetron Sputtering



Bridas y atravesadores



Porta Sustrato, blanco y Shutter



Válvulas micrométricas



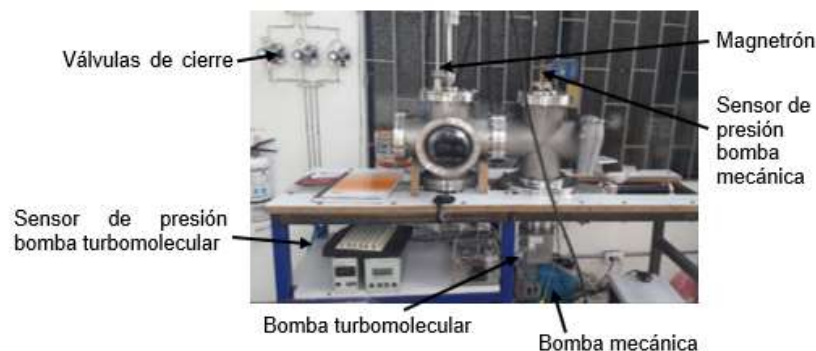
Flujómetros



Fuente y pulsador



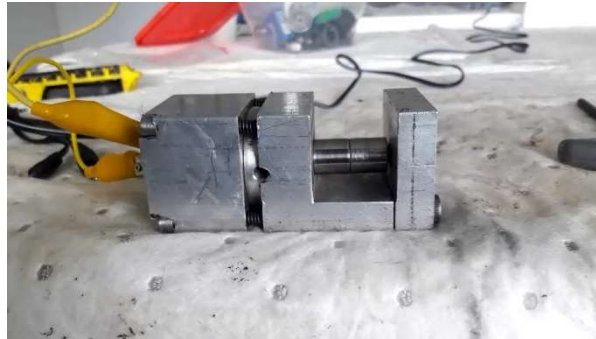
Plasma



Fuente: Autor

Para las descargas realizadas sobre las probetas cuadradas, estas se colocaron directamente sobre el porta sustrato, sin embargo, para las probetas cilíndricas fue necesario implementar un equipo de rotación horizontal que garantice un depósito uniforme sobre este tipo de probetas (ver Figura 18). El empleo de este equipo requirió mayores tiempos en el proceso de descarga, debido a que alcanzar la presión base demoró aproximadamente dos horas más que el tiempo necesario para las probetas cuadradas.

Figura 18 Equipo de Rotación Horizontal



Fuente: Autor

Para la selección de las condiciones óptimas de aplicación del recubrimiento, se realizó una revisión bibliográfica (Lei Shan et al., 2016), (Geng et al., 2014), (Shah et al., 2011), (Merces et al., 2007) para establecer entre otras condiciones, las proporciones de los gases, la corriente aplicada y las presiones de trabajo y base. Posteriormente, mediante una matriz, se realizaron pruebas modificando valores para los diferentes parámetros, tal como se puede observar en la Tabla 2:

Tabla 2 Parámetros Experimentados Aplicación de Recubrimientos

PARAMETRO	VALORES EXPERIMENTADOS					
Corriente (mA)	180	160	140	120	100	N/A
Potencia(watt)	105	85	75	60	40	N/A
Tiempo de descarga (min)	60	45	30	25	N/A	N/A
Dosificación Gases % (Ar/N)	50/50	80/20	85/15	90/10	N/A	N/A
Presión base (mbar)	3,0E-06	3,5E-06	4,0E-06	4,2E-06	5,0E-06	5,6E-06
Presión de trabajo (mbar)	7,0E-03	8,0E-03	N/A	N/A	N/A	N/A
Intercapa de Argón (s)	45	30	No	N/A	N/A	N/A

Fuente: Autor

A partir de los resultados obtenidos para microdureza, adherencia, composición química y contenido de oxígeno de los diferentes recubrimientos producidos, se definieron las condiciones óptimas de depósito para lograr el recubrimiento requerido, las cuales se presentan a continuación:

Relación de gases Ar/N (%): 80/20

Presión base (mBar): Siempre menor a $4 \cdot 10^{-6}$

Presión de trabajo (mbar): $8 \cdot 10^{-3}$
Corriente (mA): 120
Potencia (watts): 60
Tiempo de descarga (min): 30
Distancia entre blanco – sustrato (cm): 5
Intercapa argón: No
Temperatura: Ambiente

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

Los procedimientos fueron realizados en los laboratorios del Incitema y de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá de la siguiente manera:

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX): Realizado en el laboratorio del Incitema con el fin de identificar la cristalinidad del recubrimiento, este procedimiento se realizó por medio de dos métodos diferentes Bragg-Brentano y película delgada por Haz Rasante, utilizando un ánodo de cobalto con una longitud de onda de $1,798 \text{ \AA}$, teniendo en cuenta que se trata de un compuesto rico en metales de transición. El análisis se realizó tomando un barrido entre 30° y 80° para las pruebas realizadas con configuración Bragg-Brentano y entre 20° y 70° para Haz Rasante, lo que nos garantiza una detección de los posibles picos de difracción en las pruebas realizadas. El equipo empleado fue un difractómetro de rayos X marca PANalytical X'Pert Pro, cuyo interior puede ser observado en la Figura 19.

Figura 19 Difractómetro Rayos X



Fuente: Autor

3.4.2 Espesor y composición química del recubrimiento: Se realizó por medio del equipo Carl ZEISS EVO MA10; para la determinación del espesor del recubrimiento se trabajó microscopía electrónica de barrido (SEM), para lo cual fue necesario realizar una preparación de la muestra, que consistió fundamentalmente en la realización de un corte transversal de la probeta recubierta con CrSiN, empleando hoja de diamante en un equipo de corte marca Isomet de baja velocidad con lo cual se evita el desprendimiento del recubrimiento (Figura 20); finalmente, la muestra para analizar fue embebida en una resina autopolimérica (quimidant) con el fin de facilitar la observación de la muestra en el SEM.

Figura 20 Equipo de Corte Hoja de Diamante



Fuente: Autor

La composición química del recubrimiento se determinó a partir del análisis de áreas de recubrimiento por medio de la técnica de Energía Dispersiva de Espectroscopia de Rayos X (EDS), incorporada en el equipo Carl ZEISS EVO MA10, el cual puede ser observado en la Figura 21.

Figura 21 Equipo Carl ZEISS EVO MA10 – SEM y EDS



Fuente: Autor

Nanodureza: Ensayo realizado en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, empleando un Nanodurómetro Hysitron TI 750 UBI con punta de diamante Berkovich. Las medidas se efectuaron midiendo los valores sobre diferentes probetas, para obtener un valor de nanodureza promedio para el recubrimiento, con base en la metodología de Oliver-Pharr. La profundidad del indentador en la muestra debe ser inferior al 10% del espesor de la película, lo anterior para garantizar que el resultado no se vea afectado por la dureza del material de la probeta. El equipo empleado puede ser observado en la Figura 22.

Figura 22 Nanodurómetro Hysitron TI 750 UBI

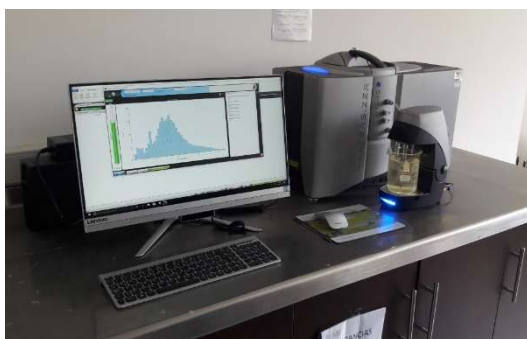


Fuente: Autor

3.5 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS PARTICULAS:

La determinación del tamaño de las partículas fue realizada en el Laboratorio de Electroquímica del Incitema, por medio del equipo Mastersizer 3000, el cual emplea la técnica de difracción láser para determinar la distribución del tamaño de partículas desde 10nm hasta 3.5mm. Para su implementación se requiere aproximadamente un gramo de muestra disuelta en 500ml de agua. En la Figura 23 se puede observar el equipo empleado.

Figura 23 Mastersizer 3000



Fuente: Autor

La morfología de las partículas de sílice empleadas en los electrolitos fue analizada por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido empleando nuevamente el equipo Carl ZEISS EVO MA10.

3.6 PROPIEDADES FÍSICAS DEL ELECTROLITO

Fueron definidas en función de los parámetros que se van a evaluar en la presente investigación, la Tabla 3 presenta los resultados encontrados:

Tabla 3 Propiedades del Electrolito

Temperatura	Tamaño	Densidad	Viscosidad Dinámica	Viscosidad Cinemática	Difusividad
°C	mm	Kg/m ³	Ns/m ²	m ² /s	cm ² /s
25	0,05	1096,976	0,00283	2,579E-06	1,465E-05
25	0,10	1091,376	0,00217	1,988E-06	1,911E-05
25	0,15	1085,611	0,00145	1,336E-06	2,860E-05
45	0,05	1060,912	0,00132	1,244E-06	3,352E-05
45	0,10	1055,749	0,00099	9,330E-07	4,492E-05
45	0,15	1051,062	0,00081	7,706E-07	5,463E-05

Fuente: Autor

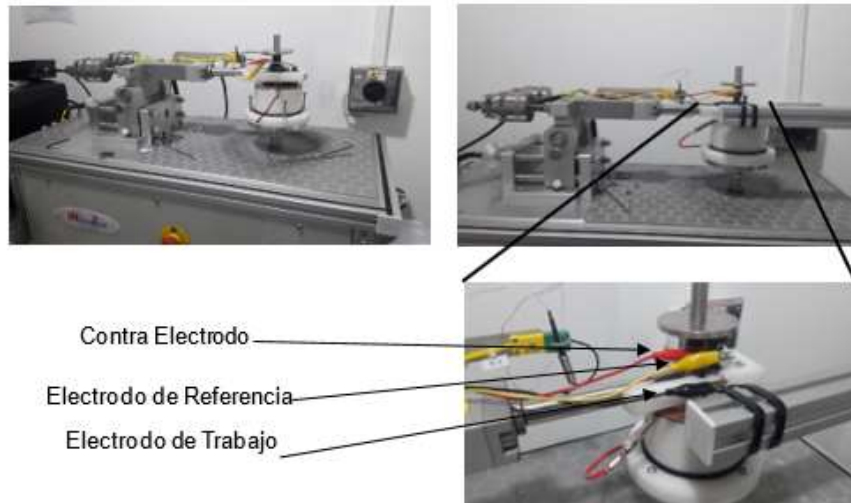
Teniendo en cuenta el electrolito empleado en la investigación (agua, partículas de arena con diferentes tamaños en una concentración de 20% y NaCl con una concentración de 1%), la densidad del fluido fue determinada empleando un picnómetro marca Germany de 25ml, mientras que para la viscosidad cinemática se empleó un viscosímetro Brookfield LVDVE115 para viscosidades bajas con una aguja SO₂, la difusividad se calculó por medio del modelo de Stokes – Einstein para difusividad en la fase líquida.

3.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Fueron desarrolladas en el Laboratorio de Electroquímica del Incitema, con las técnicas pin on disc y electrodo cilindro rotatorio, para realizar el estudio del comportamiento erosión – corrosión de las películas de CrSiN. Para las dos técnicas se trabajó el comportamiento del recubrimiento sometido a la acción de un fluido agresivo compuesto por agua, sílice de diferentes tamaños (0,05, 0,1 y 0,15mm) con una concentración de 20% en peso y Cloruro de Sodio (NaCl) en una concentración en peso del 1%.

3.7.1 Pin on Disc: Se realizó por medio de un Potenciostato Galvanostato Gamry instalado sobre un Tribómetro Pin on Disc microtest MT/60/NI, al cual fue necesario implementarle una celda anexa cuya función principal es la de permitir el empleo del electrolito (agua, sílice y cloruro de sodio) y los diferentes electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) requeridos para la realización el ensayo. El montaje elaborado para la realización de las pruebas puede ser observado en la Figura 24.

Figura 24 Montaje Pin on Disc



Fuente: Autor

La celda anexa al Pin on Disc fue fabricada en teflón y para su correcto funcionamiento esta provista de una escobilla en contacto con un anillo de cobre, el cual a su vez se encuentra conectado con la probeta a analizar y funciona como el electrodo de trabajo. Esta prueba se realizó para las probetas cuadradas y teniendo en cuenta que la película de CrSiN está localizada únicamente en su cara superior, fue necesario aislar el resto de la probeta, para lo cual se diseñó un compartimiento a medida de las probetas, el cual se encuentra sellado por medio de o-rings poliméricos. En la Figura 25 se puede observar el interior de la celda inmediatamente terminada una prueba.

Figura 25 Celda Tribocorrosión



Fuente: Autor

Los principales parámetros experimentales a tener en cuenta en la realización de las pruebas se presentan a continuación:

Velocidad de rotación variable: 250, 400 y 500 rpm

Carga aplicada: 1N

Diámetro: 5mm

Pin: Circonio
 Temperatura electrolito: 25 y 45°C
 Concentración arena sílice: 20%
 Tamaño arena sílice: 0,050, 0,100 y 0,150 mm
 Concentración NaCl: 1%

A partir de lo anterior, se obtiene un modelo paramétrico $3^2 * 2^1$ correspondiente a 18 pruebas, las cuales pueden ser observadas en la Tabla 4.

Tabla 4 Relación Pruebas Pin on Disc

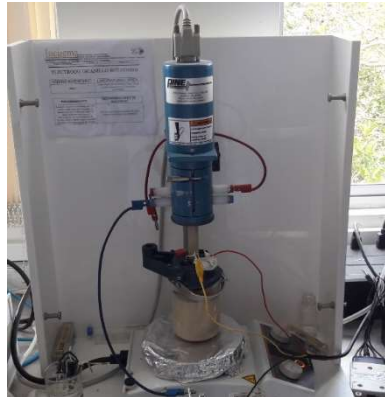
Prueba	Tamaño Sílice (mm)	Velocidad (rpm)	Temperatura °C
1	0,050	250	25
2	0,050	400	25
3	0,050	500	25
4	0,050	250	45
5	0,050	400	45
6	0,050	500	45
7	0,100	250	25
8	0,100	400	25
9	0,100	500	25
10	0,100	250	45
11	0,100	400	45
12	0,100	500	45
13	0,150	250	25
14	0,150	400	25
15	0,150	500	25
16	0,150	250	45
17	0,150	400	45
18	0,150	500	45

Fuente: Autor

El número de probetas necesarias para el desarrollo del proyecto fue mayor a las mencionadas anteriormente, debido a la necesidad de realizar replicas para cada una de las pruebas planteadas.

3.7.2 Electrodo Cilindro Rotatorio: El comportamiento corrosivo de las probetas de acero N80 con recubrimiento de películas de CrSiN fue determinado empleando un Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) marca PINE modelo AFMSRCE, con controlador de velocidad de rotación variable entre 0 y 9999 rpm, cuyo montaje requiere una celda electroquímica en vidrio dentro de la cual se dispone el electrolito y está equipada con un dispositivo para permitir el empleo del electrodo de trabajo, el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el medidor de temperatura. En la Figura 26 se puede apreciar el montaje requerido para la prueba.

Figura 26 Montaje Electrodo Cilindro Rotatorio



Fuente: Autor

Las variables a tener en cuenta para la realización de las pruebas fueron las siguientes:

Velocidad de rotación variable: 250, 1250 y 2000rpm

Temperatura Electrolito: 25 y 45°C

Concentración Arena sílice: 20%

Tamaño Arena sílice: 50, 100 y 150 μm

Concentración NaCl: 1%

Tabla 5 Relación pruebas ECR

Prueba	Tamaño Sílice (mm)	Velocidad (rpm)	Temperatura °C
1	0,050	250	25
2	0,050	1250	25
3	0,050	2000	25
4	0,050	250	45
5	0,050	1250	45
6	0,050	2000	45
7	0,100	250	25
8	0,100	1250	25
9	0,100	2000	25

10	0,100	250	45
11	0,100	1250	45
12	0,100	2000	45
13	0,150	250	25
14	0,150	1250	25
15	0,150	2000	25
16	0,150	250	45
17	0,150	1250	45
18	0,150	2000	45

Fuente: Autor

Obteniendo un modelo paramétrico $3^2 * 2^1$ correspondiente a 18 pruebas, tal como se observa en Tabla 5. Tal como en la técnica anterior, fue necesario el empleo de un mayor número de probetas con el fin de contar con resultados confiables en función del número de variables.

La medición de la corrosión para las dos técnicas empleadas en esta investigación se realizó teniendo en cuenta una celda electroquímica compuesta por los siguientes elementos:

- Electrodo de trabajo: probetas de Acero N80 con recubrimiento de CrSiN
- Electrodo de referencia: plata cloruro de plata Ag/AgCl
- Contraelectrodo: alambre de platino
- Todo conectado a un Potenciostato Galvanostato Gamry.

Las probetas sometidas a las técnicas de Electrodo Cilindro Rotatorio y Pin on Disc fueron posteriormente analizadas visualmente por microscopia electrónica de barrido (SEM) empleando el equipo Zeiss Evo Ma10, y por medio del microscopio óptico de alta resolución Leica DVM2500.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente capítulo contiene los resultados encontrados a partir de la aplicación de las diferentes técnicas empleadas. En primer lugar, se presentan las caracterizaciones del sustrato, del recubrimiento y del componente sólido del electrolito para posteriormente establecer los resultados de las pruebas de erosión – corrosión aplicadas sobre los recubrimientos.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

Realizada con el fin de garantizar que el sustrato empleado en la investigación corresponda con el propuesto inicialmente.

4.1.1 Composición Química: Se determinó por medio del espectrómetro de emisión de chispa, como características principales de la composición química del sustrato, se puede apreciar que cuenta con un 0,26% de carbono, algo menor al promedio para este tipo de aceros, así mismo, presenta un contenido de Mn de 1,31%, metal que al ser empleado como elemento aleante produce diferentes efectos sobre el acero como son el aumento de la dureza y de la resistencia, la disminución de la temperatura de formación de perlita y disminución del contenido de carbono (Valencia, 1998). La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 6 Resultados Emisión de Chispa

Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Nb
%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,0144	0,26	<0,01	0,0494	0,0818	97,9	1,31	<0,01	<0,005

Ni	P	S	Si	Sn	Ti	V	W
%	%	%	%	%	%	%	%
0,039	0,0123	0,021	0,222	0,0105	<0,0050	<0,0050	0,0176

Fuente: Autor

En la Figura 27 se presenta la tabla 2 – Chemical Requirements (% W) correspondiente a la norma API SPC 5CT, Specification for Casing and Tubing, con el fin de verificar que el acero empleado cumpla con los requerimientos de composición.

Figura 27 Requerimiento Técnicos norma API SPC 5CT

Table 2—Chemical Requirements (by Percentage of Weight)

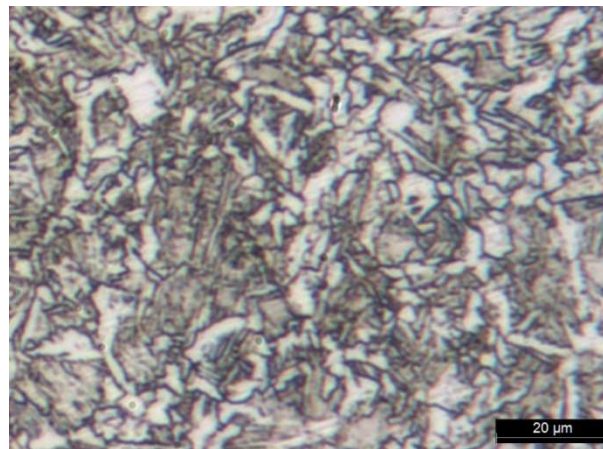
(1) Group	(2) Grade	(3) Type	(4) Carbon		(5) Manganese		(6) Molybdenum		(7) Chromium		(8) Nickel	(9) Copper	(10) Phosphorous	(11) Sulfur	(12) Silicon
			Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.
1	H40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
	J55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
	K55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—
	N80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	0.030	—

Fuente: Norma API 5CT.

Comparando los resultados obtenidos en la composición química con los requerimientos de composición de la norma, se puede concluir que el acero empleado cumple con las especificaciones establecidas.

4.1.2 Microestructura: Se puede observar una microestructura compuesta por granos con una morfología circular, la cual se conoce como bainita. Este tipo de microestructura ofrece al material excelentes propiedades mecánicas y se obtiene mediante un tratamiento térmico de bonificado (temple y revenido), característico de un acero API 5CT grado N80 tipo Q. La Figura 28 presenta la microestructura del acero empleado.

Figura 28 Microestructura acero N80



Fuente: Autor

4.1.3 Microdureza: En la Tabla 7 se pueden observar los valores medidos de dureza del sustrato, alcanzando un valor promedio de 2,43 GPa, correspondiente a 247.93 Vickers, valor superior a los 241 Vickers definidos por la API como referencia para este tipo de aceros, lo cual se debe a las características y composición del acero empleado (principalmente presencia de Mn).

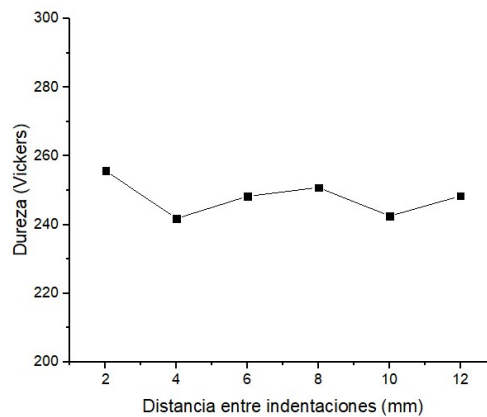
Tabla 7 Dureza sustrato

Medicion	Microdureza	Microdureza	Microdureza
	Vickers	Mpa	Gpa
1	255,71	2507,49	2,51
2	241,81	2371,19	2,37
3	248,29	2434,73	2,43
4	250,82	2459,54	2,46
5	242,57	2378,64	2,38
6	248,36	2435,42	2,44
Promedio	247,93	2431,17	2,43

Fuente: Autor

En la Figura 29 se presenta el perfil de microdurezas obtenido para el acero N80, a partir del cual se puede determinar que la dureza promedio alcanza un valor de 247.93, así mismo, de las lecturas intermedias realizadas se evidencia que no hay una gran variación en los resultados, por lo que se puede establecer que se trata de una estructura bainítica homogénea.

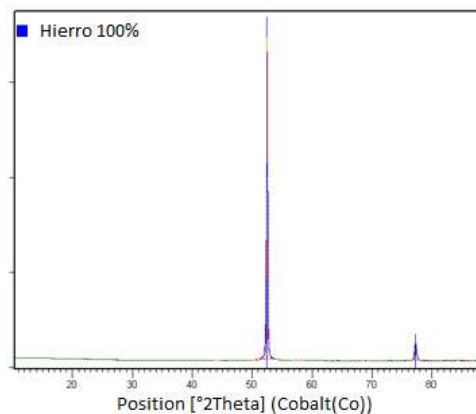
Figura 29 Perfil de microdurezas



Fuente: Autor

4.1.4 Análisis DRX: Se realizó por medio de la configuración Bragg Brentano con el fin de establecer el patrón de difracción resultante del sustrato.

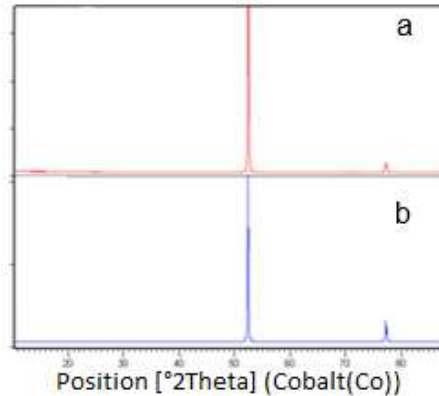
Figura 30 Patrón de respuesta acero N80



Como se aprecia en la Figura 30, el patrón de respuesta resultante para las probetas de acero N 80 revela picos de difracción en los ángulos 52,48 y 77,41°, totalmente concordantes con los encontrados para el patrón teórico para el hierro extraído de la base de datos 96-500-0218. Dichos picos corresponden a una estructura cubica centrada en el cuerpo típica de una estructura ferrítica orientada en los planos 011 y 002 respectivamente.

La Figura 31 presenta la comparación de picos de difracción encontrados para el sustrato empleado (acero N80) (a) y los definidos para el patrón teórico del hierro (b), donde se aprecia una perfecta correspondencia entre ellos.

Figura 31 Picos de difracción acero N80 – patrón teórico



Fuente: Autor

4.2 CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO

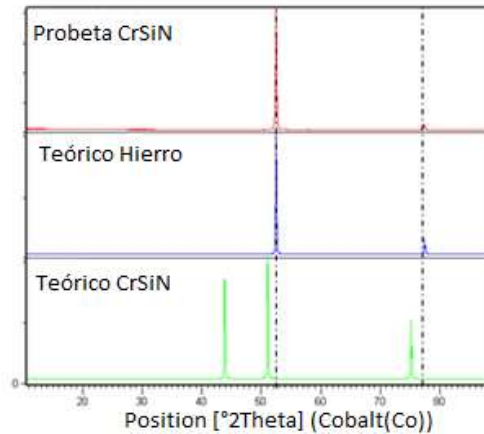
Se realizó mediante el empleo de diferentes técnicas encaminadas a determinar sus principales características.

4.2.1 Análisis DRX: Teniendo en cuenta el procedimiento establecido para la aplicación del recubrimiento, este análisis fue realizado sobre películas con diferentes configuraciones de depósito, con el fin de corroborar la existencia del CrSiN sobre las probetas.

4.2.1.1 Películas Iniciales: Corresponde a pruebas realizadas sobre películas iniciales de CrSiN sobre sustratos de acero N80, con diferentes parámetros de diseño tal como se presentó en la Tabla 2, con el fin de establecer los componentes de las películas resultantes, estas fueron sometidas a ensayos de Difracción de Rayos X con dos configuraciones diferentes, obteniendo los siguientes resultados:

- Configuración Bragg Brentano: Prueba realizada para ángulos 2 theta entre 10° y 90°, por medio de esta se obtuvo un patrón de respuesta con un 99,9% de hierro correspondiente a la lectura del sustrato (acero N80) de la probeta analizada.

Figura 32 Patrones encontrados configuración Bragg Brentano

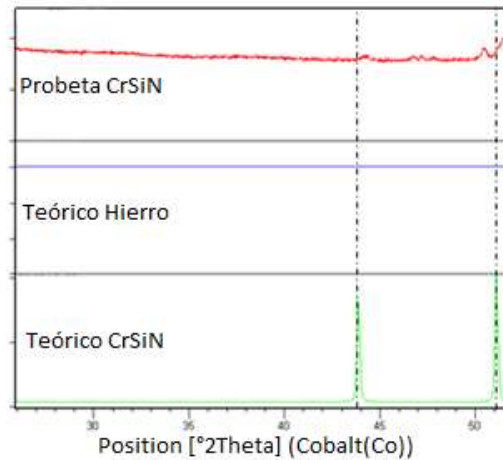


Fuente: Autor

Como se puede observar en la Figura 32, los picos encontrados en el patrón de respuesta para las probetas con recubrimiento de CrSiN presentan concordancia con los ángulos de difracción para los picos del patrón teórico del hierro, sin embargo, no se evidenció de una manera clara la presencia del recubrimiento de CrSiN, por lo que fue necesario tomar zonas específicas para corroborar el resultado.

En la Figura 33, correspondiente al aumento en la escala de intensificación con espectro de difracción para las zonas 2 theta entre 20 y 50, se evidencia muy poca concordancia entre el patrón obtenido para el recubrimiento y el patrón teórico del componente cristalino tipo CrSiN, mas se evidencia la presencia de pequeños picos de difracción entre las zonas referidas de 40 a 50, los cuales pertenecen o son típicos de los aleantes componentes del sustrato, así mismo, el comportamiento del espectro no corresponde a una lectura de materiales amorfos ya que no evidencian abultamientos en zonas típicas para la detección de este tipo de materiales.

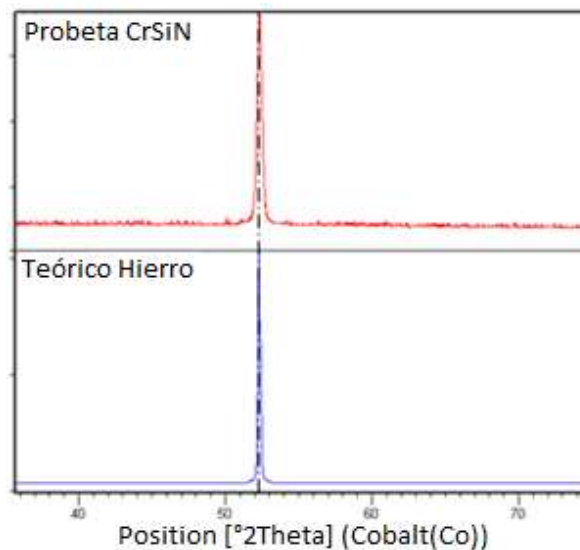
Figura 33 Detalle picos teóricos CrSiN



Fuente: Autor

- Configuración Película Delgada: Se realizó para ángulos 2 theta entre 35° y 75°, obteniendo un espectro de respuesta para el recubrimiento que reporta exclusivamente presencia de hierro con un porcentaje del 100% tal como se observa en la Figura 34. El patrón de difracción resultante indica que no se evidencia presencia de recubrimiento de CrSiN sobre el sustrato de acero N80, ya que como se observa en la Figura 34 solo es posible identificar el pico predominante característico del patrón teórico de la ferrita, resultado muy similar al encontrado por medio de configuración Bragg Brentano.

Figura 34 Patrones encontrados configuración Película Delgada



Fuente: Autor

En función de los resultados obtenidos por las dos configuraciones empleadas para las películas iniciales, se pudo concluir que en estas no se evidencia la presencia del recubrimiento de CrSiN, por lo tanto, fue necesario implementar una serie de cambios en las condiciones de depósito con el fin de garantizar su presencia. Los valores de los parámetros modificados se presentan a continuación:

Relación de gases Ar/N (%): 80/20

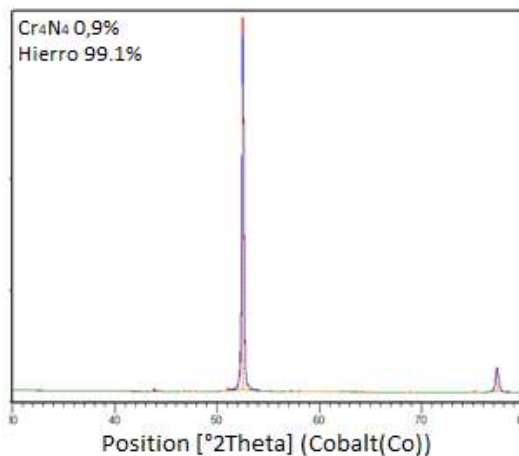
Presión de trabajo (mbar): 8×10^{-6}

Tiempo de descarga (min): 30

4.2.1.2 Películas Definitivas: Estas películas fueron analizadas empleando dos configuraciones de Difracción de Rayos X obteniendo los siguientes resultados:

- Configuración Bragg Brentano: Realizada para ángulos 2 theta entre 30 y 80°, el análisis indica que la película contiene hierro y Cr₄N₄ en diferentes proporciones. En la *Figura 35* se aprecia el comportamiento general del patrón de difracción de la película, así como porcentajes presentes para los diferentes compuestos encontrados.

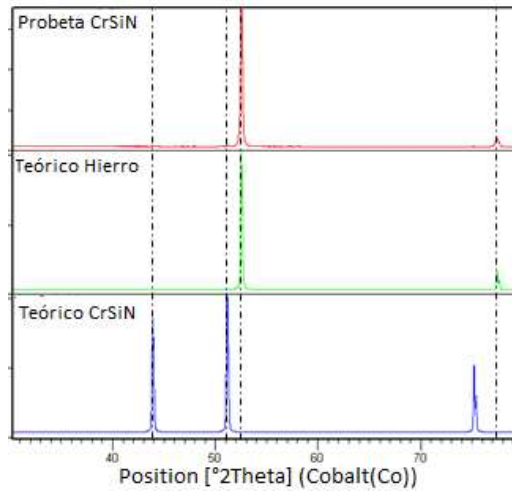
Figura 35 Patrones recubrimiento configuración Bragg Brentano



Fuente: Autor

La Figura 36 presenta el patrón obtenido para el recubrimiento de CrSiN y los patrones teóricos para el hierro y para el nitruro de cromo, del análisis de las gráficas se puede identificar la composición del sustrato ya que los picos obtenidos para la película corresponden con los ángulos 2 theta de los picos definidos para el patrón teórico del acero. Así mismo, se observan con menor intensidad picos en el patrón de respuesta del sustrato que coinciden con los picos del patrón teórico del nitruro de cromo (Cr₄N₄), localizados en los ángulos 43,86 y 51,09°, con orientaciones preferenciales de 111 y 002 respectivamente y con un tamaño de celda unitaria cúbica de 4,148 Å de lado.

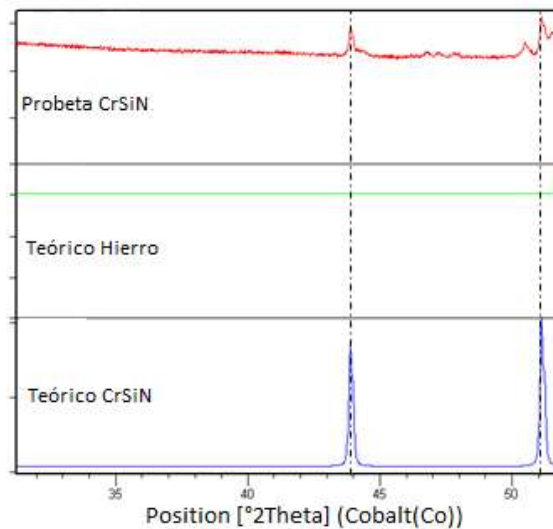
Figura 36 Patrones CrSiN obtenidos – Hierro y CrSiN teóricos



Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que el tamaño de los picos correspondientes al compuesto Cr_4N_4 , en la Figura 37 se presenta la ampliación de los patrones entre los ángulos 2θ 30 y 51° , en la cual se observa de manera más clara la concordancia entre los picos de los patrones encontrados en las películas analizadas y el patrón teórico definido para el nitruro de cromo.

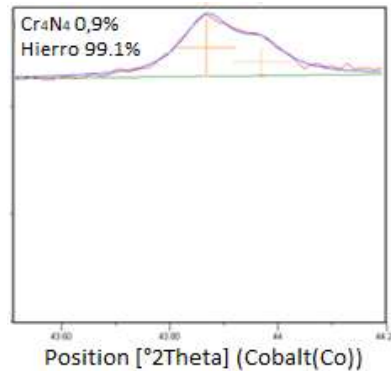
Figura 37 Detalle patrones obtenidos y teórico – Bragg Brentano



Fuente: Autor

Finalmente, por medio de la ecuación de Debye Scherrer se definió que el tamaño del cristal es de $62,8 \text{ \AA}$, definido del pico predominante presentado en la Figura 38.

Figura 38 Pico predominante configuración Bragg Brentano

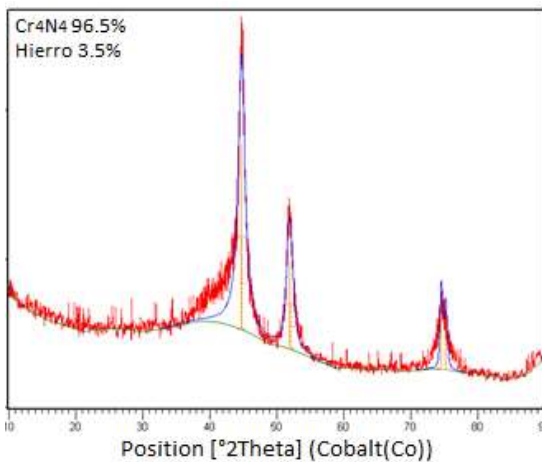


Fuente: Autor

- Configuración Película Delgada: Se trabajó para ángulos 2 theta entre 10° y 90°, con un ángulo inicial en fuente u omega de 1° estático y un tiempo por paso de 16s, el tamaño de paso fue de 0.013° de manera continua para un tiempo total de lectura de 27h, 29min y 41s. Teniendo en cuenta el espesor de la película de CrSiN presente en las probetas resultó ser una configuración más adecuada para el análisis de las mismas, ya que esta se enfoca en la superficie de las probetas sin profundizar hacia el sustrato.

La Figura 39 presenta el comportamiento general del patrón obtenido, para el cual entre los ángulos 30° a 60° se presenta un abultamiento en el patrón del recubrimiento analizado, el cual es propio de materiales amorfos, estructura atribuida al nitruro del silicio Si_3N_4 , ya que en ninguna de las pruebas realizadas se evidenció su presencia, y teniendo en cuenta el estado del arte corresponde a un compuesto presente en el recubrimiento de manera amorfa (Lin et al., 2013), (S. C. Wang et al., 2008), (Hong et al., 2007).

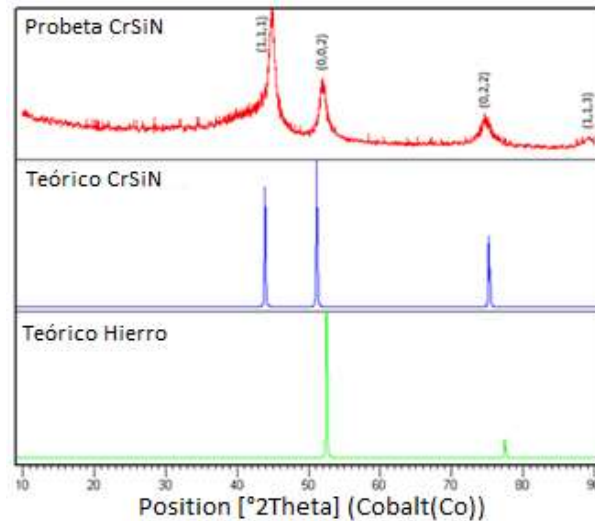
Figura 39 Patrón recubrimiento configuración Película Delgada



Fuente: Autor

La Figura 40 evidencia de manera clara la presencia del recubrimiento de nitruro de cromo Cr_4N_4 con picos de difracción localizados en los ángulos $43,86^\circ$, $51,09^\circ$ y $75,17^\circ$. Así mismo, se observa un pico en el ángulo $52,49^\circ$ correspondiente a la matriz de hierro del sustrato, el cual genera un traslapamiento de picos con el encontrado para el compuesto de Cr_4N_4 .

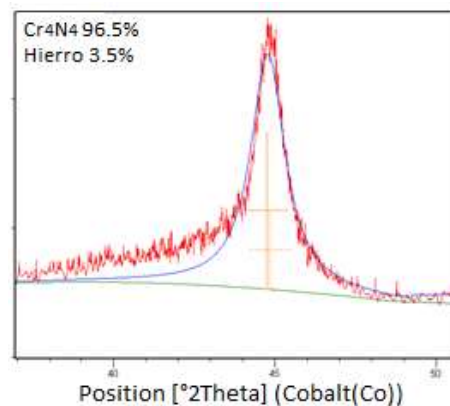
Figura 40 Patrones CrSiN obtenidos – Hierro y CrSiN teóricos Película Delgada



Fuente: Autor

Nuevamente por medio de la ecuación de Debye Scherrer se determinó el tamaño del cristal, con un valor promedio de 60.6 \AA , manteniendo la naturaleza de formación de cristales pequeños en los recubrimientos realizados, cuyo pico predominante puede ser observado en la Figura 41.

Figura 41 Pico predominante configuración Película Delgada

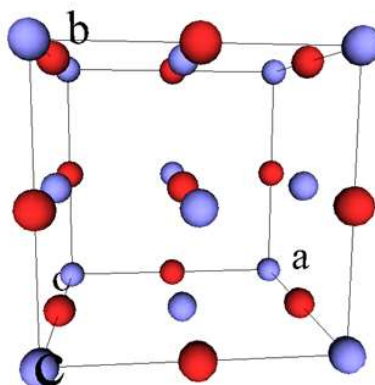


Fuente: Autor

Es importante mencionar que la totalidad de las muestras analizadas fueron cuantificadas por el método de refinamiento Rietveldt.

- Celda Unitaria: Se encuentra un sistema cúbico centrado en las caras FCC generado por tetraedros, con parámetro de red en a, b y c de 4,148 Å, ángulos α , β , γ de 90°, densidad atómica de 6,14 g/cm³ y volumen de celda de 71,37 *10⁶pm. En la Figura 42 se puede observar la celda unitaria definida por los valores mencionados anteriormente, con la distribución espacial de los átomos que la conforman.

Figura 42 Celda Unitaria CrN



Fuente: Autor

La estructura refleja la distribución espacial de los átomos de cromo y nitrógeno en función de las tablas de posicionamiento Wyckoff, en las ubicaciones 4a para los átomos de Cr y 4b para N. El átomo de Cr se ubica en la posición (x,y,z) 0, 0, 0 mientras que el átomo de N se localiza en (x,y,z) 0.5, 0.5, 0.5 generando la celda por fenómenos de multiplicidad.

4.2.2 Nanodureza: Se realizaron pruebas de nanodureza sobre 5 probetas de acero N80 con recubrimiento de CrSiN obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 8:

Tabla 8 Resultados Nanodureza CrSiN

Probeta	Nanodureza
	Gpa
1	6,24
2	6,65
3	6,7
4	6,45
5	6,54
Promedio	6,52

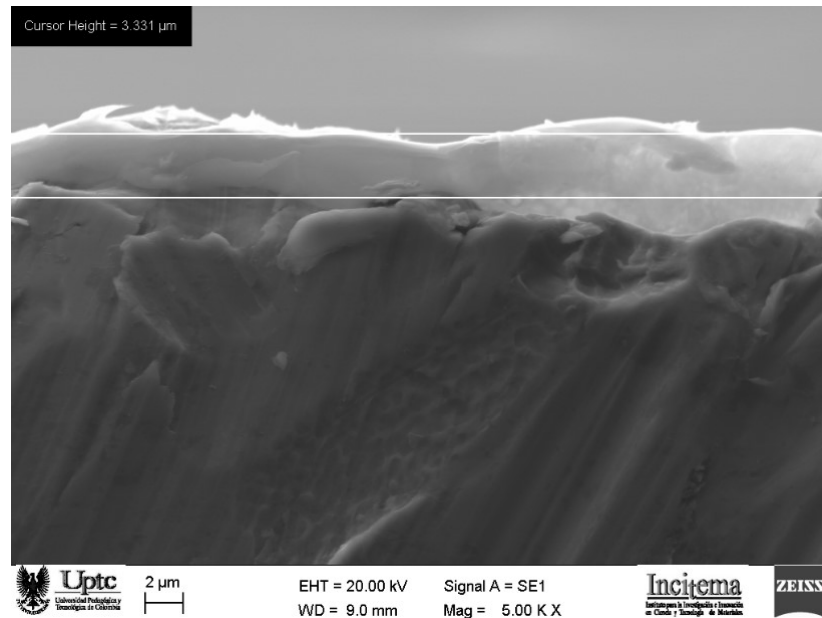
Fuente: Autor

El valor promedio para el recubrimiento de 664.8 Vickers, mejora la dureza encontrada para el sustrato (247.9 Vickers), presentando un aumento de este parámetro de 270%, siendo esto un comportamiento positivo contra el fenómeno de desgaste que pueden llegar a sufrir estos materiales cuando están sometidos a fluidos con contenidos de arena sílice.

Para el recubrimiento analizado no se alcanzan valores de dureza tan altos como los máximos reportados por algunas investigaciones bajo diferentes combinaciones de los componentes del recubrimiento (Cr, Si y N) (Geng et al., 2014), (Huang et al., 2016), (Azzi et al., 2009), lo cual es debido a que para esta investigación el contenido de Si presente en la película protectora sobrepasa el valor crítico citado en diversos trabajos (9%), a partir del cual la dureza de los recubrimientos disminuye por el aumento en el volumen de la fracción amorfa Si_3N_4 presente en el recubrimiento (Geng et al., 2014), (Park et al., 2007).

4.2.3 Espesor: Por medio del microscopio electrónico de barrido, se tomaron imágenes tomadas a 1K de aumento sobre cortes transversales de probetas de acero N80 con recubrimiento de CrSiN, a través de las cuales fue posible establecer que se logró un espesor promedio de la película de $3,3\mu\text{m}$, tal como se puede observar en la Figura 43.

Figura 43 Corte transversal recubrimiento CrSiN

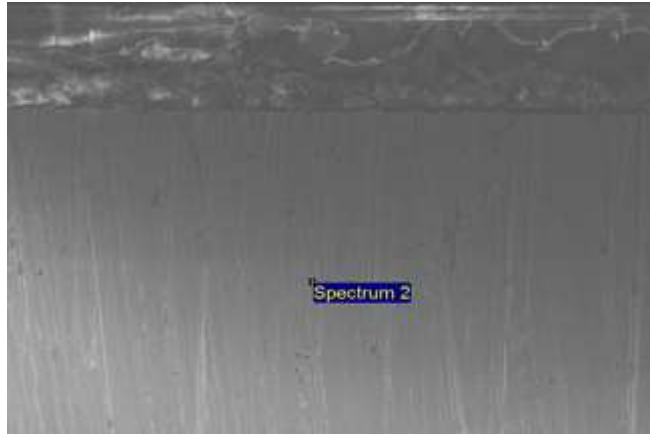


Fuente: Autor

4.2.4 Composición: Sobre secciones transversales de probetas se tomaron imágenes SEM y composiciones empleando la técnica de energía dispersiva de espectroscopia de Rayos X (EDX) sobre el recubrimiento de CrSiN y sobre el sustrato de acero N80, obteniendo los siguientes resultados:

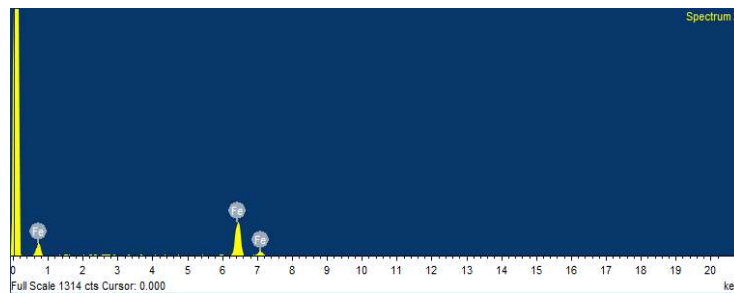
4.2.4.1 Sustrato: En la Figura 44 se observa el punto de la sección transversal sobre el cual se realizó el EDX correspondiente al sustrato de acero N80. La Figura 45 y la Tabla 9 Composición Sustrato presentan los resultados obtenidos, de los cuales se puede concluir que su composición es totalmente de hierro.

Figura 44 Imagen SEM Sustrato



Fuente: Autor

Figura 45 Composición EDX Sustrato



Fuente: Autor

Tabla 9 Composición Sustrato

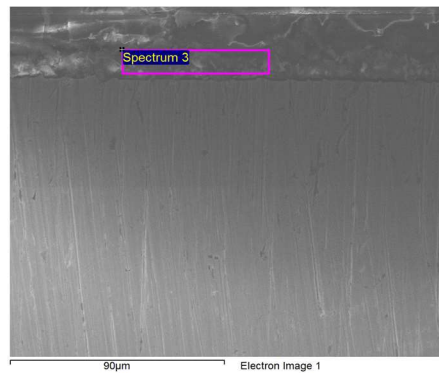
Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	100.00

Fuente: Autor

4.2.4.2 Recubrimiento: La Figura 46 presenta el área de la cual se tomaron los datos para establecer la composición química del recubrimiento por EDX que corresponde específicamente a una sección transversal de la probeta correspondiente a una película superpuesta a la probeta de acero N80. La Figura 47 y la Tabla 10

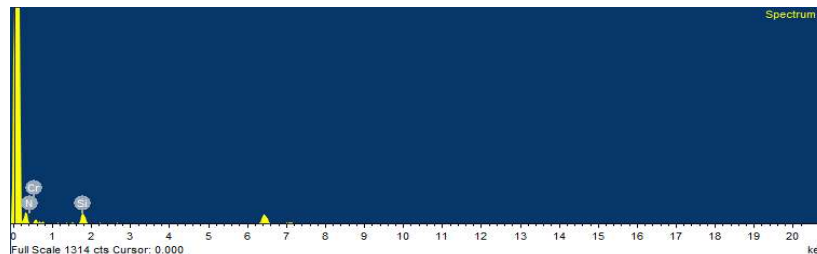
presentan los resultados obtenidos, donde claramente se aprecia que se trata de un recubrimiento compuesto por diferentes porcentajes de Nitrógeno (N), Cromo (Cr) y Silicio (Si), correspondientes a los componentes constitutivos del blanco empleado y al gas reactivo inyectado durante el procedimiento de descarga, como se puede observar, se presenta un alto porcentaje de nitrógeno, mientras que el cromo se encuentra en un bajo porcentaje. Teniendo en cuenta las características del equipo empleado para la deposición del recubrimiento y los objetivos planteados en la investigación, se mantuvieron las condiciones de depósito y por ende la composición química del recubrimiento.

Figura 46 Sección transversal interface acero - CrSiN



Fuente: Autor

Figura 47 Composición EDX Recubrimiento



Fuente: Autor

Tabla 10 Composición Recubrimiento

Element	Weight%	Atomic%
N K	73.77	85.78
Si K	22.49	13.04
Cr K	3.74	1.17
Totals	100.00	100.00

Fuente: Autor

El alto valor de Si presente en el recubrimiento es el responsable de sus valores de dureza, ya que superan el valor crítico mencionado en la literatura y especificado en el numeral 4.2.2.

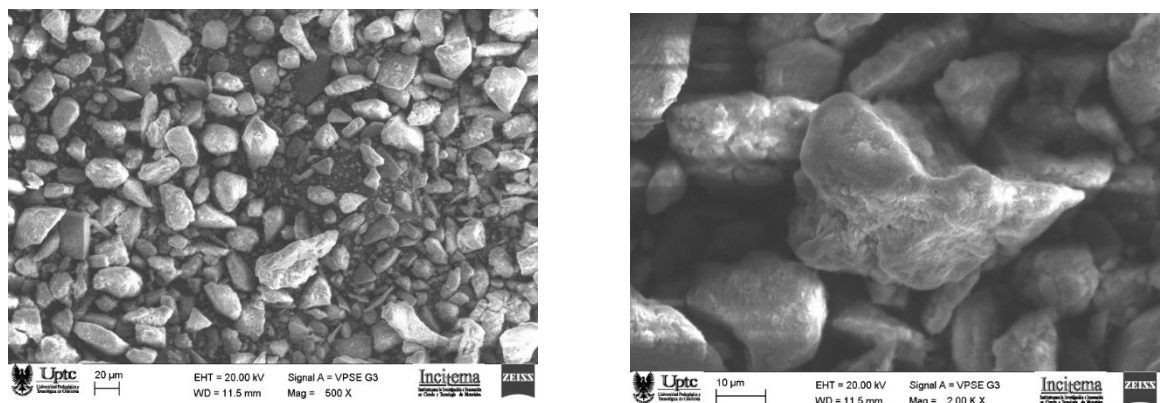
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA SÍLICE

El electrolito empleado para las diferentes pruebas realizadas está constituido por agua destilada, NaCl en una concentración de 1% y arena sílice de diferentes tamaños con una concentración del 20%, por lo tanto, se hace necesario establecer el tamaño promedio de las partículas empleadas, así como las posibles implicaciones de su morfología en los procesos de erosión – corrosión.

4.3.1 Morfología de la Sílice: Con el fin de establecer el posible grado de influencia de la sílice en los fenómenos de erosión – corrosión sobre el recubrimiento de CrSiN al ser sometidos a las técnicas electrodo cilindro rotatorio y pin on disc, se realizó un análisis de la morfología para los tres tamaños de arena sílice adicionados al electrolito trabajado, empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 48 se aprecian las imágenes correspondientes a muestras de arena sílice con un tamaño de 0,05mm, como se puede observar, los granos presentan gran cantidad de filis y arista puntiagudas.

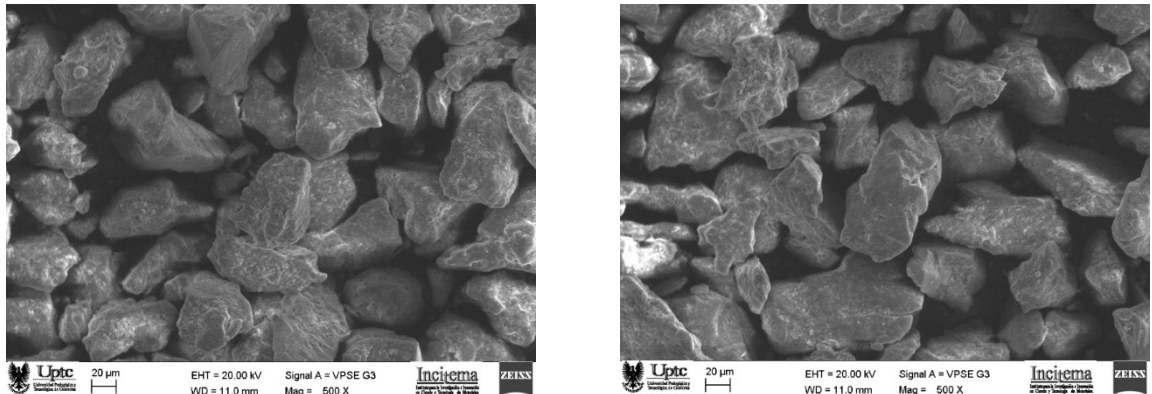
Figura 48 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,05mm



Fuente: Autor

Los granos de arena sílice con tamaño promedio de 0,1mm presentan una morfología similar a la observada para tamaños de 0,05mm, caracterizados por bordes afiliados y aristas puntiagudas tal como se presenta en la Figura 49.

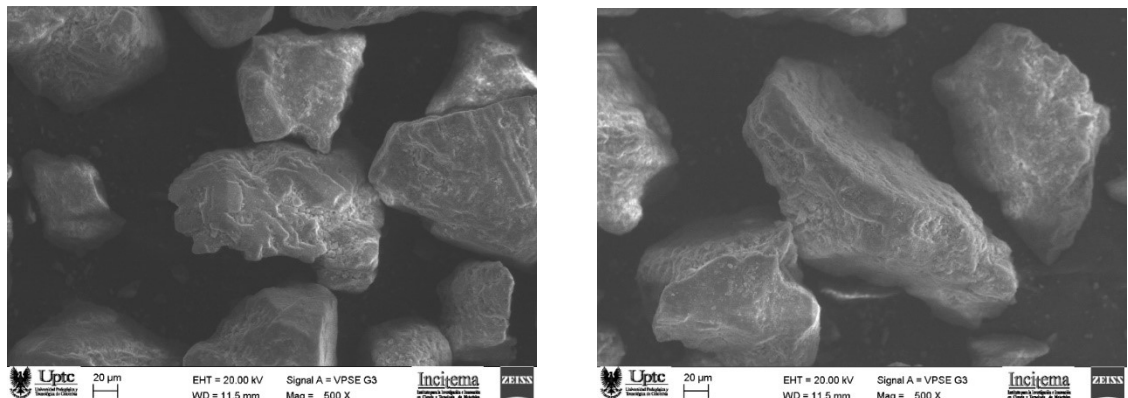
Figura 49 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,10mm



Fuente: Autor

Para las muestras correspondientes a un tamaño de 0,15mm presentadas en la Figura 50, se puede observar que los bordes son menos cizallantes, y las aristas menos puntiagudas, en comparación con las encontradas para las partículas de menor tamaño.

Figura 50 Morfología partículas con diámetro promedio de 0,15mm



Fuente: Autor

La morfología del material granulado adicionado al electrolito puede influir en mayor o menor medida sobre la degradación del recubrimiento, por lo tanto, se espera que aristas más puntiagudas causen un mayor efecto negativo sobre el recubrimiento al impactar sobre este de manera repetitiva debido a un mayor desprendimiento de material.

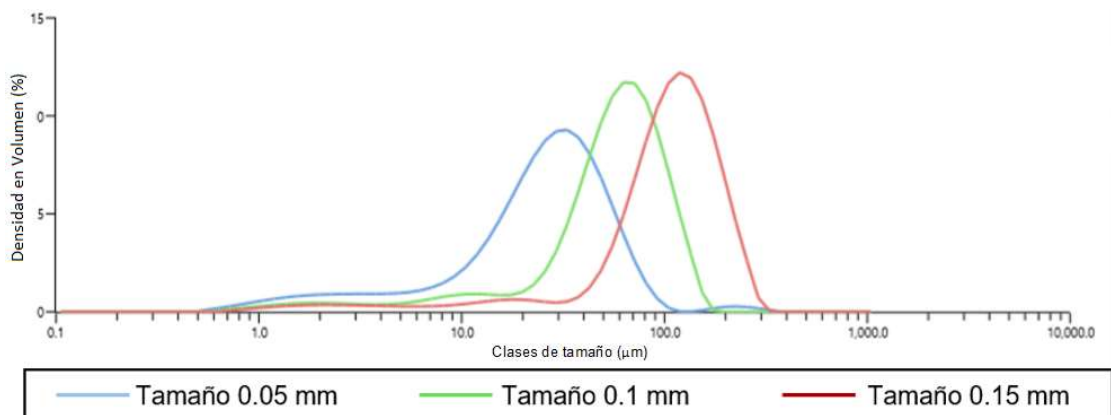
4.3.2 Tamaño y distribución de las partículas: Como ya se mencionó los electrolitos trabajados en las pruebas cuentan con adición de arena Sílice con diferentes tamaños de diámetro promedio (0.05, 0.1 y 0.15mm), con el fin de garantizar el empleo de diferentes tamaños de arena se empleó el equipo Mastersizer 3000, con los siguientes parámetros de funcionamiento:

Índice de refracción de la partícula: 2.882

Índice de absorción de la partícula: 0,010
Dispersante: agua
Índice de refracción del dispersante: 1.330
Modelo de dispersión: Mie
Residual ponderado: 0.20%
Obscuración del láser: 7.22%

En la Figura 51 se puede observar los resultados obtenidos, donde se aprecia el cambio en la distribución de los diferentes tamaños de partículas, garantizando de esta manera la variación de los tamaños de la arena sílice empleada en la preparación de los diferentes electrolitos utilizados en las pruebas realizadas.

Figura 51 Distribución de Tamaños Muestras de Arena Sílice



Fuente: Autor

4.4 RESULTADOS EROSIÓN - CORROSIÓN

Una vez realizadas cada una de las pruebas electroquímicas propuestas en la metodología experimental, se tabularon y graficaron los resultados con el fin de observar la influencia de cada una de las variables planteadas sobre los parámetros obtenidos de los fenómenos de erosión – corrosión. Este análisis se realizó en función de la temperatura del electrolito, la velocidad de rotación y el tamaño de las partículas adicionadas en el electrolito.

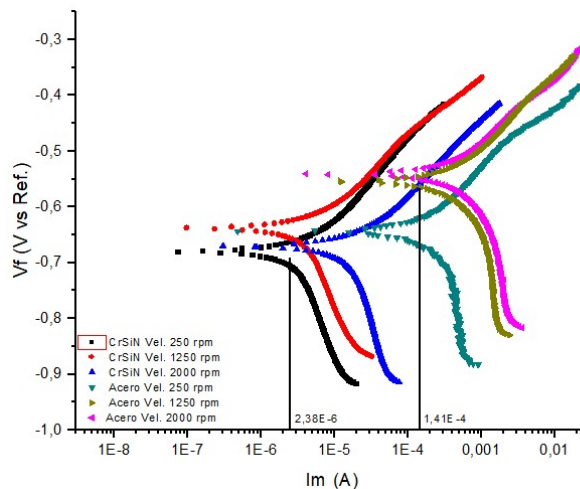
4.4.1 Curvas de polarización potenciodinámica: A través de las cuales se establece la corriente de corrosión del sistema y a partir de ésta, la velocidad de corrosión del sistema. Así mismo, permite la determinación de la densidad de corriente límite para los diferentes sistemas analizados.

La Figura 52 corresponde a las curvas de polarización potenciodinámica sobre muestras de acero N80 con y sin recubrimiento en CrSiN, sometidas a un electrolito con arena sílice de tamaño promedio de 0,05mm y una temperatura de 25°C. Como se puede observar, en todas las probetas analizadas al aumentar la velocidad de rotación del sistema se produce un desplazamiento de las curvas hacia la derecha,

indicando un aumento en la corriente y en la velocidad de corrosión del sistema. Así mismo, el valor promedio de la corriente de corrosión para probetas de acero es de $1.41E-4$, mientras que para las películas de CrSiN alcanza un valor de $2.36E-6$.

Así mismo, al observar la región catódica de las curvas, se evidencia un incremento en el valor de la densidad de corriente límite, lo cual puede ser debido al proceso de desgaste de la capa del recubrimiento que facilita el transporte de masa aumentando la densidad de corriente, así como la velocidad de corrosión del sistema (Peña et al., 2007).

Figura 52 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,05mm

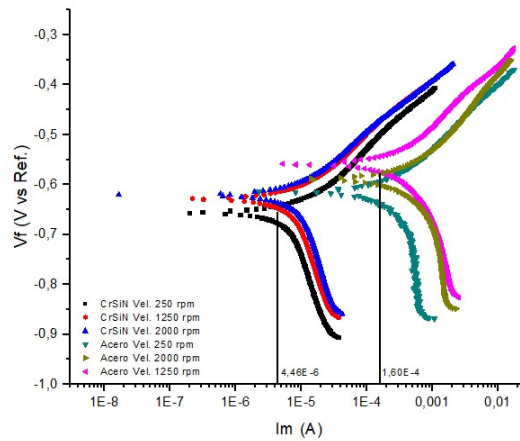


Fuente: Autor

La Figura 53 presenta el comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas para las probetas sometidas a un electrodo con adición de sílice con 0,1mm de tamaño promedio a 25°C; se puede observar que al igual que para las partículas de menor tamaño, al producirse un aumento en la velocidad de rotación del sistema ocurre un desplazamiento de las curvas hacia la derecha evidenciando un aumento en la densidad de corriente límite, en la corriente de corrosión y en la velocidad de corrosión del sistema.

Las películas de CrSiN presentan un valor promedio de corriente de corrosión de $4.46E-6$, el cual aumenta hasta $1.60E-4$ para probetas de acero. De igual forma, el valor promedio de la corriente de corrosión para probetas con recubrimiento de CrSiN es mayor que el obtenido para el mismo tipo de probetas sometidas a electrolitos con partículas de 0,05mm lo cual indica un aumento en la velocidad de corrosión del sistema para electrolitos con partículas de 0,1mm.

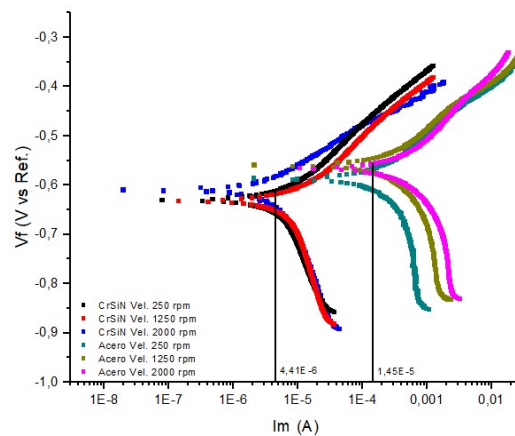
Figura 53 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,1mm



Fuente: Autor

Como se puede observar en la Figura 54 las curvas de polarización potenciodinámicas para probetas en un ambiente a 25°C con partículas de 0,15mm, no presentan un claro desplazamiento hacia la derecha con el aumento de la velocidad de rotación del sistema, por otra parte, el valor promedio de corriente de corrosión pasa de $1.45E-4$ a $4.41E-6$ con la aplicación del recubrimiento. Así mismo, se observa que la corriente de corrosión promedio de las probetas con recubrimiento de CrSiN no aumenta con respecto al valor encontrado para un tamaño promedio de partículas de 0,1mm, indicando que en este caso se pierda la relación directa entre el tamaño de partículas y la velocidad de corrosión, lo cual puede ser función de la disminución de las aristas cizallantes encontradas para las partículas de 0,015mm.

Figura 54 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 25°C y partículas de 0,15mm



Fuente: Autor

Para la totalidad de tamaños de partículas seleccionadas, se puede observar que el promedio de la corriente de corrosión para probetas con recubrimiento de CrSiN es inferior al promedio encontrado para probetas de acero, pasando mili amperios al orden de los micro amperios, lo que demuestra el nivel de protección alcanzado por el empleo del recubrimiento, este comportamiento puede ser observado en la Tabla 11.

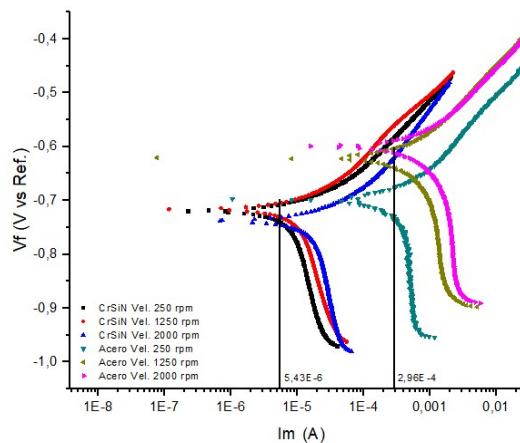
Tabla 11 Corriente de corrosión promedio con y sin recubrimiento temperatura 25°C

Tamaño Partícula (mm)	Corriente de Corrosión (Amperios)	
	CrSiN	Acero
0,05	2.36E-06	1.41E-04
0,10	4.46E-06	1.60E-04
0,15	4.41E-06	1.45E-04

Fuente: Autor

Para probetas en ambientes a 45°C y tamaño de partículas de 0,05mm, las curvas de polarización potenciodinámica presentadas en la Figura 55, indican que nuevamente el aumento de la velocidad del sistema induce a un desplazamiento de las curvas hacia la derecha. El valor promedio de la corriente de corrosión de las muestras con recubrimiento es mayor que la encontrada para el mismo sistema a una temperatura de 25°C, indicado que la velocidad de corrosión es función tanto de la velocidad de rotación del sistema como de la temperatura. Adicionalmente, la corriente de corrosión promedio para CrSiN registra un valor de 5.43E-6, mientras que la del acero es de 2.96E-4

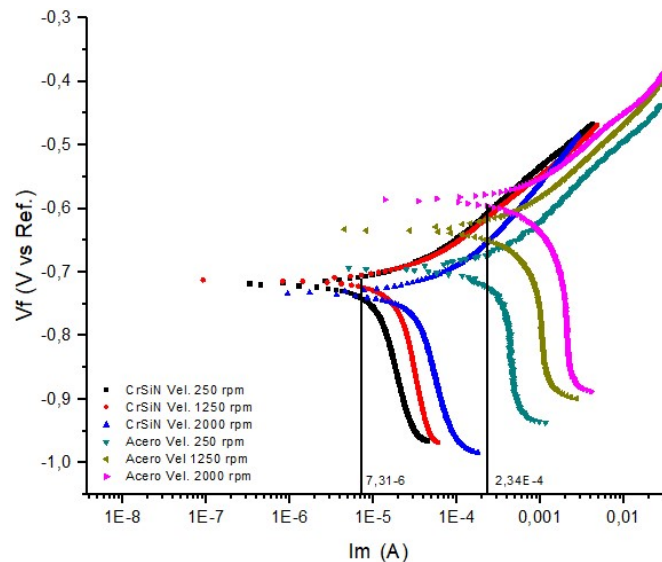
Figura 55 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,05mm



Fuente: Autor

En la Figura 56 se presenta el comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas para probetas con electrolito a 45°C y tamaño de partículas de 0,1mm, al igual que para el sistema anterior, se evidencia que la velocidad de corrosión y la densidad de corriente límite aumentan con el incremento en la velocidad del sistema. El valor de la corriente de corrosión promedio para el CrSiN es mayor que el encontrado para probetas sometidas a electrolitos con tamaño de partículas de 0,05mm a una temperatura de 25°C (2.36E-6 y 5.43E-6 respectivamente), indicando que la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura y de la velocidad de rotación del sistema. La corriente de corrosión media para de 2.34E-4 para probetas de acero a 7.31E-6 para películas de CrSiN.

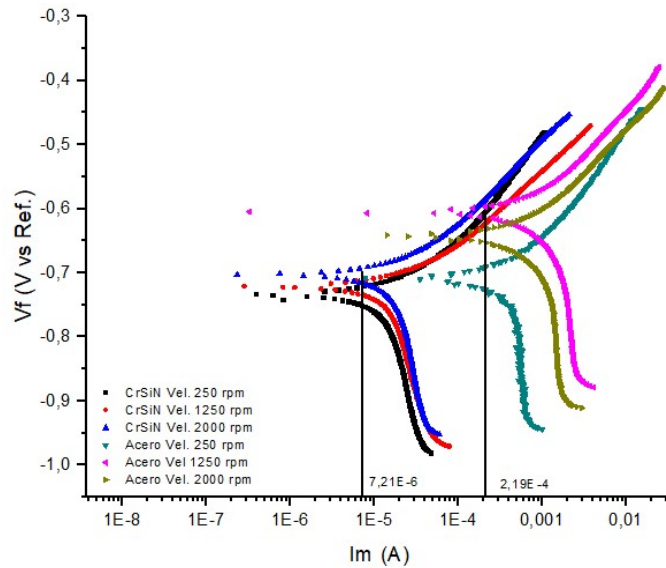
Figura 56 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,1mm



Fuente: Autor

En la Figura 57 se puede observar que las curvas de polarización potenciodinámicas para sistemas a 45°C y con partículas de 0,15mm indican que la densidad de corriente límite y la velocidad de corrosión aumentan con el incremento de la velocidad del sistema, sin embargo, el corrimiento hacia la derecha de la región catódica de las curvas es menor que para los sistemas con menor tamaño de partículas y sometidos a la misma temperatura. Por otra parte, las películas de CrSiN alcanzan un valor en la corriente de corrosión de 7.21E-6 inferior a los 2.19E-4 encontrados para las probetas en acero.

Figura 57 Curvas de polarización potenciodinámica flujo a 45°C y partículas de 0,15mm



Fuente: Autor

El valor promedio de la corriente de corrosión encontrada para las probetas de acero N80 con recubrimiento de CrSiN se encuentra en el orden de los micro amperios, mientras que los valores encontrados para el acero corresponden a mili amperios, lo cual evidencia la protección otorgada por el recubrimiento para electrolitos 45°C, tal como se observa en los datos presentados en la *Tabla 12*.

Tabla 12 Corriente de corrosión promedio con y sin recubrimiento temperatura 45°C

Tamaño Partícula (mm)	Corriente de Corrosión (Amperios)	
	CrSiN	Acero
0,05	5.43E-06	2.96E-04
0,10	7.31E-06	2.34E-04
0,15	7.21E-06	2.19E-04

Fuente: Autor

El incremento en el valor de la densidad de corriente límite con el aumento en la velocidad de rotación de los sistemas analizados puede ser ocasionado por el proceso de desgaste de la capa del recubrimiento producido por el impacto repetitivo del material particulado sobre el mismo, dejando áreas descubiertas que facilitan el transporte de masa hacia el electrolito y aumentando la densidad de corriente, así como la velocidad de corrosión del sistema (Peña et al., 2007). Para electrolitos con tamaño de partículas de 0,15mm el aumento de la corriente de

corrosión no es tan evidente como para los otros tamaños de partícula analizados, lo que sugiere una imposibilidad del flujo a mover partículas pesadas y una disminución del efecto negativo de las partículas al presentar aristas menos puntiagudas que las encontradas para partículas de 0.05 y 0.1mm

Del análisis y observación de las curvas de polarización potenciodinámica se puede establecer, que tanto a 25 como a 45°C el valor del potencial de equilibrio alcanzado para las probetas de acero N80 sin recubrir, es mayor que los valores obtenidos para las probetas con recubrimiento en CrSiN; sin embargo, la resistencia a la corrosión es mayor para aquellas probetas con película de CrSiN.

Al comparar curvas de polarización potenciodinámica con las mismas condiciones de velocidad de rotación y tamaño de partícula, pero a diferente temperatura (Figura 58), se puede observar que estas tienen el mismo comportamiento, con pendiente catódica tendiente a la verticalidad, indicando que se trata de un sistema controlado por la transferencia de masa. Igualmente, la similitud presentada en las pendientes de las curvas catódicas sugiere que el incremento de temperatura no produce un cambio en el mecanismo de corrosión (Estupiñán et al., 2015).

Así mismo, se observa un aumento en la corriente de corrosión presentado en la curva para un sistema a 45°C con respecto al valor encontrado para sistemas a una temperatura de 25°C, lo que implica un incremento en la velocidad de corrosión para recubrimientos de CrSiN sometidos a condiciones de mayor temperatura, lo cual se produce porque a mayores temperaturas aumenta la cinética de las reacciones de intercambio de iones entre el acero y el electrolito. Este aspecto se ve reflejado en los valores presentados en la Tabla 13, donde se aprecia que la corriente de corrosión promedio aumenta en función de la temperatura del electrolito.

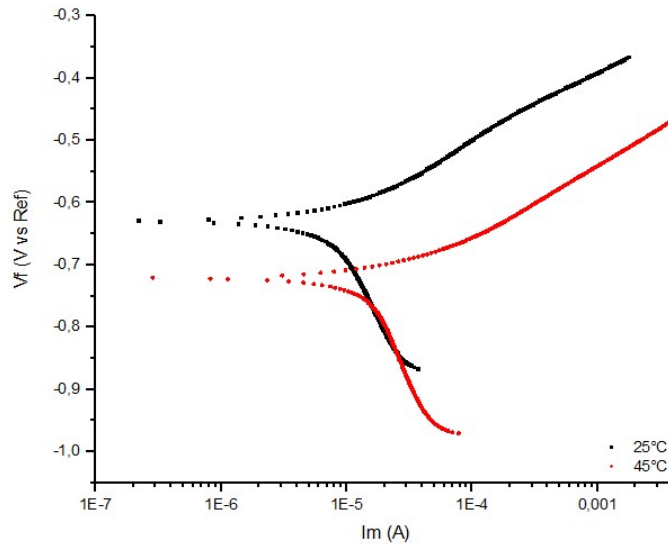
Tabla 13 Corriente de corrosión promedio para diferentes temperaturas

Tamaño Partícula (mm)	Corriente de Corrosión (Amperios)	
	25°C	45°C
0,05	2.36E-06	5.43E-06
0,1	4.46E-06	7.31E-06
0,15	4.41E-06	7.21E-06

Fuente: Autor

La Figura 58 presenta las curvas de polarización potenciodinámica para sistemas con una velocidad de 1250rpm, tamaño de partículas de 0,1mm y temperaturas de 25 y 45°C, este comportamiento se repite para recubrimientos en CrSiN sometidos a las diferentes velocidades y tamaños de partículas empleados en la presente investigación.

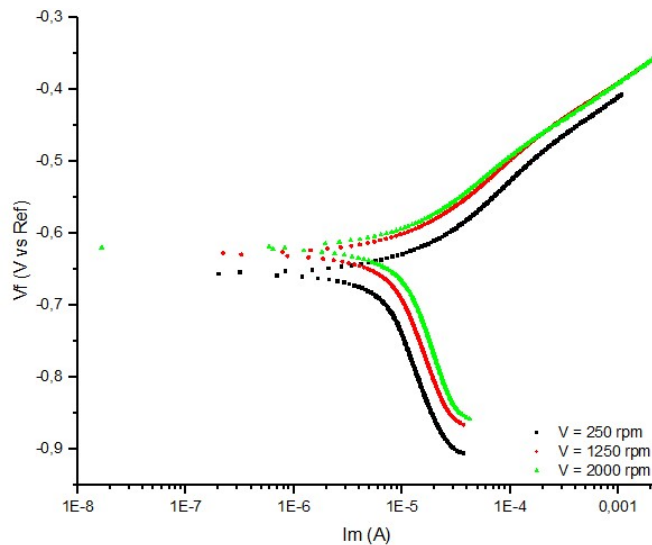
Figura 58 Comportamiento generalizado curvas de polarización potenciodinámica en función de la temperatura del sistema



Fuente: Autor

Así mismo, se puede establecer que sin importar el tamaño de las partículas adicionadas al electrolito ni la temperatura del mismo, el comportamiento general de las curvas de polarización potenciodinámica no cambia con el incremento de velocidad del sistema, lo que implica que esta variable no causa cambio en el mecanismo de corrosión del sistema. El comportamiento característico de las curvas para diferentes velocidades de rotación puede ser observado en la Figura 59.

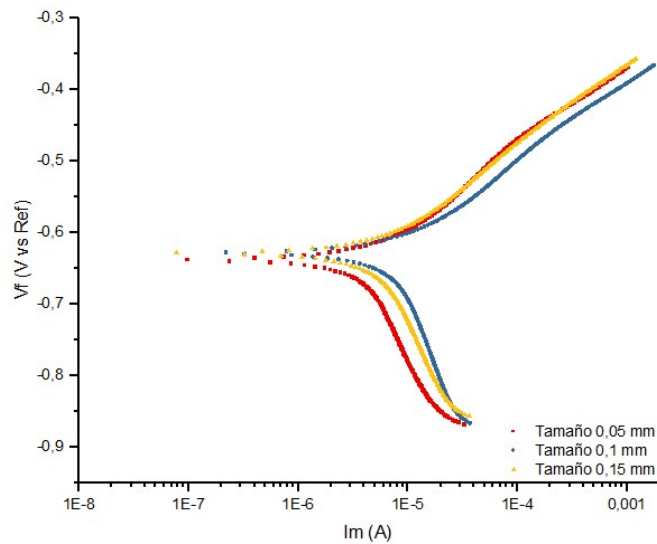
Figura 59 Comportamiento característico de polarización potenciodinámica en función de la velocidad de rotación



Fuente: Autor

Finalmente, en la Figura 60 se observa el comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas para sistemas con electrolitos con diferentes tamaños de partículas y velocidad de rotación constante, donde se aprecia que el cambio en el tamaño de las partículas tampoco produce un cambio en el mecanismo de corrosión del sistema, ya que no se producen alteraciones significativas en las pendientes catódicas de las curvas; este comportamiento se repitió para todas las velocidades de rotación y las dos temperaturas de electrolito seleccionadas.

Figura 60 Comportamiento característico curvas de polarización potenciodinámica en función del tamaño de las partículas



Fuente: Autor

Del análisis de las anteriores graficas se puede concluir que, sin importar las variaciones de velocidad de rotación, tamaño de partículas adicionadas al electrolito o temperatura, presentan cambios en el mecanismo de corrosión en el sistema estudiado.

4.4.2 Densidad de Corriente Límite: Se obtuvo aplicando el método gráfico a partir de la región catódica de las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para cada una de las probetas analizadas. Se observa que para los tres tamaños de partículas empleados en la presente investigación, la densidad de corriente límite aumenta en función de la velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio (la velocidad de agitación del sistema), lo cual es característico de procesos controlados por transferencia de masa, mientras que los procesos controlados por transferencia de carga no se ven afectados por la velocidad del sistema (Klapper et al., 2008), (Kelly, Scully, Shoosmith, & Buchheit, 2003), siendo mayor el efecto para probetas sometidas a electrolitos a una temperatura de 45°C. Los valores de la densidad de corriente límite pueden ser observados en la Tabla 14.

Tabla 14 Densidad de corriente límite

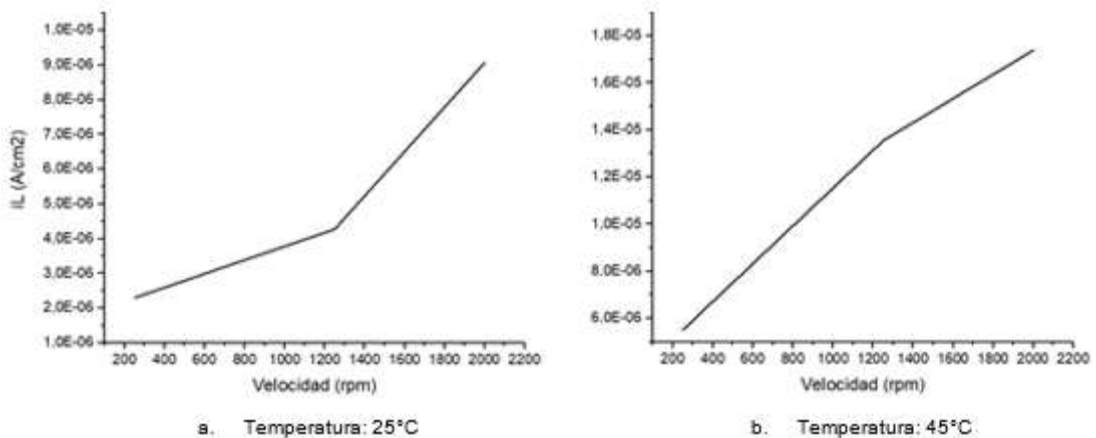
Tamaño mm	Velocidad rpm	iL	iL
		A/cm ²	A/cm ²
		T 25	T 45
0.05	250	2.30E-06	5.52E-06
0.05	1250	4.27E-06	1.35E-05
0.05	2000	9.07E-06	1.74E-05
0.1	250	3.32E-06	6.75E-06
0.1	1250	6.48E-06	1.41E-05
0.1	2000	9.69E-06	1.81E-05
0.15	250	4.60E-06	6.08E-06
0.15	1250	6.88E-06	1.31E-05
0.15	2000	9.65E-06	2.04E-05

Fuente: Autor

El valor de la densidad de corriente límite aumenta tanto con la temperatura, indicando un aumento en las reacciones de óxido reducción, como con la velocidad de rotación del sistema, indicando un aumento en la velocidad de corrosión del sistema en estudio.

En la Figura 61 se puede observar que para electrolitos con partículas de 0,05mm, la densidad de corriente límite aumenta con el incremento en la velocidad de rotación del sistema, siendo mayor la variación para sistemas a 45°C, la variación de las pendientes de las curvas indican que para 25°C la influencia de la velocidad de rotación es mayor entre 1250 y 2000rpm, mientras que para sistemas a 45°C existe mayor influencia para velocidades entre 250 y 1250rpm.

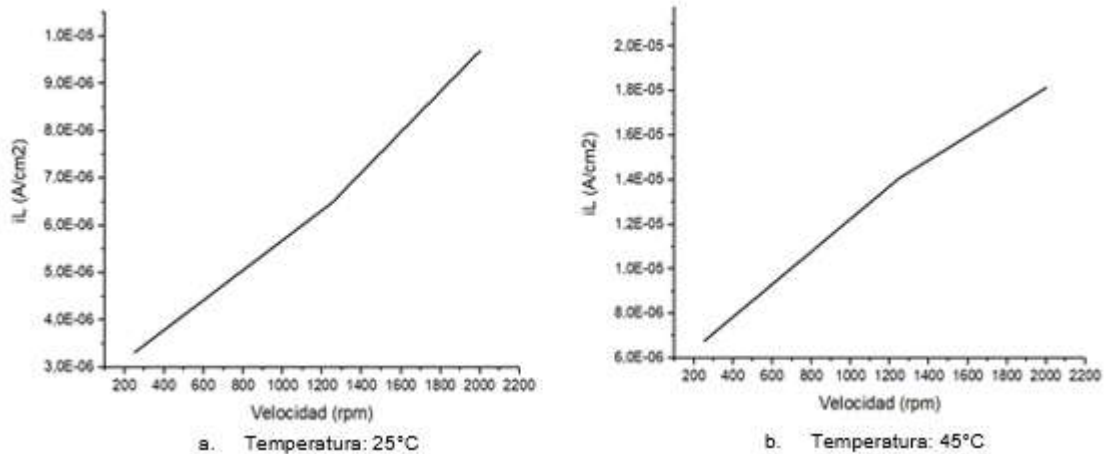
Figura 61 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,05mm



Fuente: Autor

El incremento en la velocidad de rotación en sistemas con partículas de 0,1mm produce un aumento en la densidad de corriente límite, para las dos temperaturas trabajadas, pero con mayor efecto para temperaturas de 45°C. Las pendientes de las rectas indican que para velocidades entre 1250 y 2000 rpm se produce un mayor impacto en el parámetro estudiados para una temperatura de 25°C, mientras que a 45°C se produce para intervalos de velocidad entre 250y 1250 rpm.

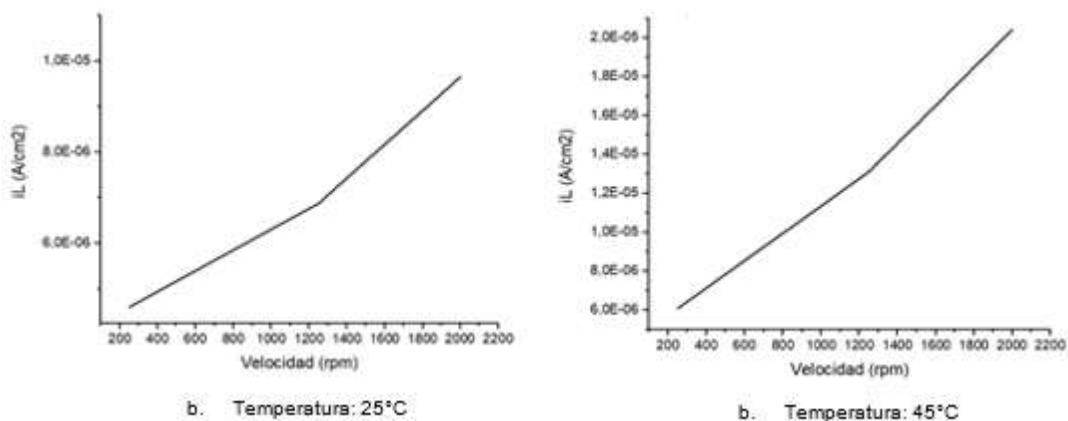
Figura 62 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,1mm



Fuente: Autor

En la Figura 63 se puede observar el efecto de la velocidad de rotación sobre la densidad de corriente límite para sistemas con partículas de 0,15mm, donde se evidencia que para las dos temperaturas manejadas su impacto es mayor para velocidades entre 1250 y 2000 rpm.

Figura 63 Variación densidad de corriente límite partículas de 0,15mm



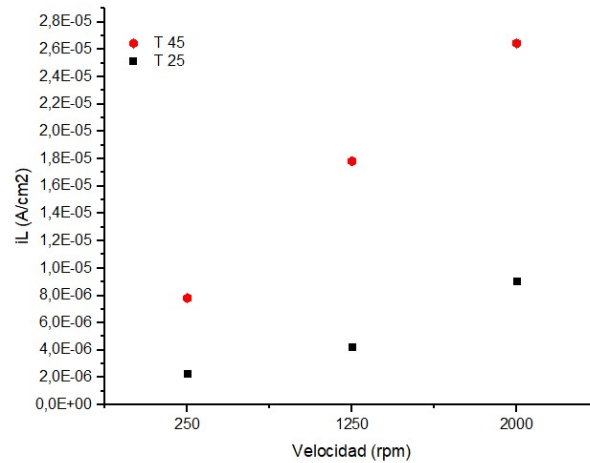
Fuente: Autor

De análisis de las figuras se aprecia que para los diferentes tamaños de arena sílice adicionadas al electrolito, el valor de la densidad de corriente límite aumenta con el

incremento de la velocidad, indicando que se trata de procesos controlados por transferencia de masa. Así mismo, al revisar los valores se observa que el cambio en los valores de este parámetro es mayor cuando se trabaja a 45°C, ratificando el hecho del aumento de intercambio iónico a medida que aumenta la temperatura y la velocidad de rotación.

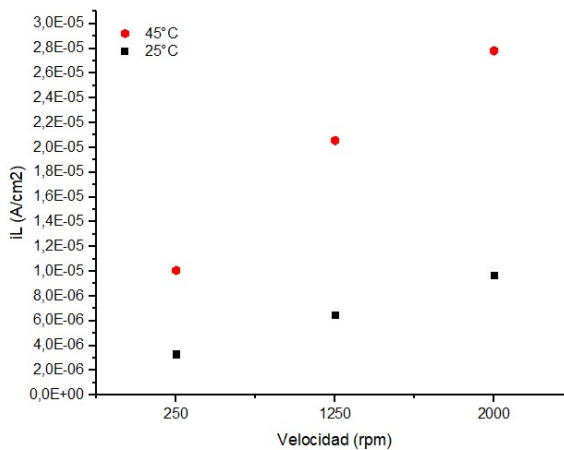
En las Figura 64 a 66, se puede concluir que para los tres tamaños de partículas estudiadas el incremento de la densidad de corriente límite con la temperatura del sistema se hace mayor a medida que aumenta la velocidad de rotación, lo cual demuestra que los sistemas expuestos a mayores temperaturas y altas velocidades de flujo son más propensos sufrir los efectos de la corrosión.

Figura 64 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,05mm



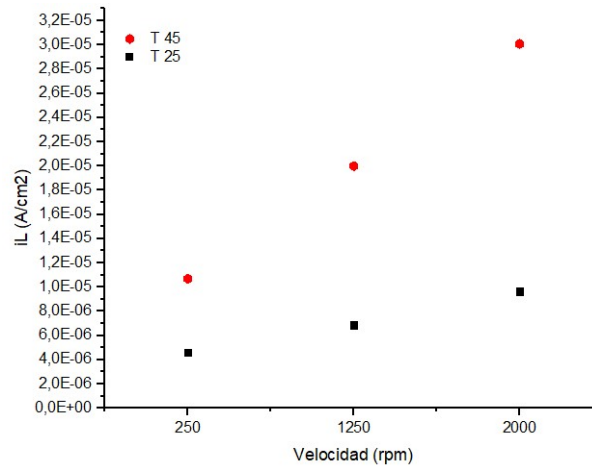
Fuente: Autor

Figura 65 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,1mm



Fuente: Autor

Figura 66 Influencia de la temperatura en la densidad de corriente límite – tamaño 0,15mm

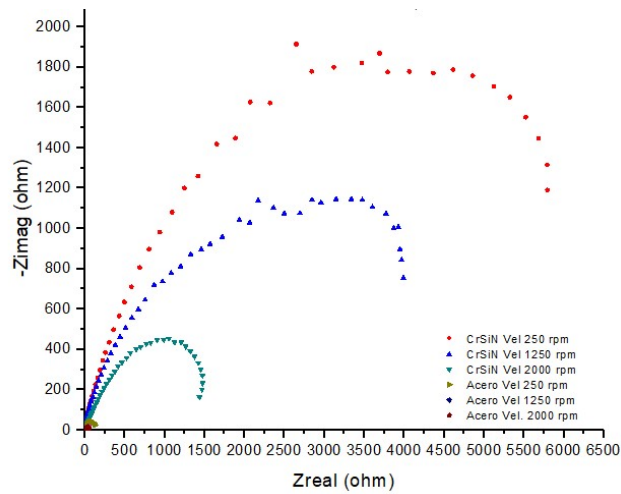


Fuente: Autor

4.4.3 Análisis Diagramas De Nyquist: Permite establecer el comportamiento de la resistencia a la polarización de los sistemas estudiados.

En la Figura 67 se presentan los diagramas de Nyquist para probetas de CrSiN y acero sin recubrimiento en un electrolito a 25°C con partículas de arena sílice de 0,05mm sometidos a diferentes velocidades de flujo, donde se aprecia que el incremento en la velocidad del sistema es una variable que afecta la cinética de la corrosión y disminuye la resistencia a la polarización. Adicionalmente, se observa que la resistencia a la polarización de las probetas de acero aumenta con la aplicación del recubrimiento en CrSiN, demostrando la eficiencia de su uso.

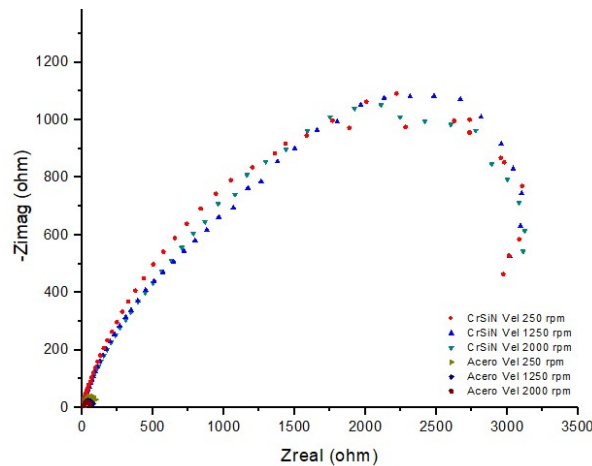
Figura 67 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,05mm



Fuente: Autor

La Figura 68 corresponde a probetas sometidas a electrolitos a 25°C y con arena sílice de 0,1mm, donde se observa que el comportamiento de la resistencia a la polarización disminuye con la velocidad del sistema, aunque con menor intensidad que para el tamaño de 0.05mm. Al comparar la resistencia a la polarización del acero y del CrSiN se aprecia que el recubrimiento presenta una mayor resistencia contra el fenómeno de la corrosión.

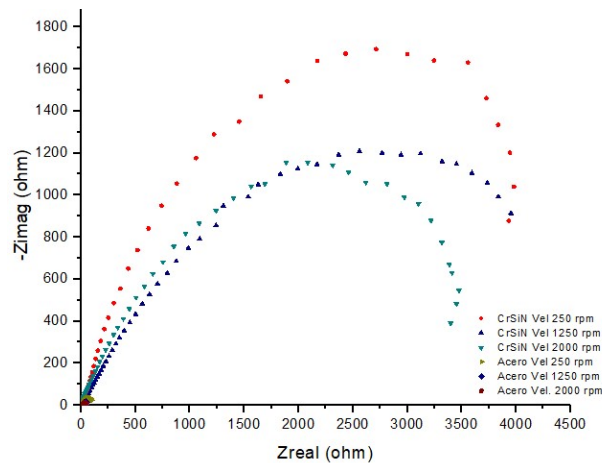
Figura 68 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,1mm



Fuente: Autor

Para sistemas con tamaño de partículas de 0,15mm se puede observar que se presenta el mismo comportamiento descrito para los otros tamaños de partículas analizados, indicando que los valores más altos de resistencia a la polarización para CrSiN en sistemas con una velocidad de 250rpm. Así mismo, gráficamente se observa que los valores registrados de este parámetro para acero son inferiores a los del recubrimiento.

Figura 69 Diagrama de Nyquist flujo a 25°C y partículas de 0,15mm



Fuente: Autor

Al comparar las gráficas de las probetas con recubrimiento y sin recubrimiento, se evidencia una diferencia entre los valores de resistencia a la polarización encontrados para probetas de acero N80 con CrSiN y probetas en acero N80 sin recubrimiento, ratificandose de esta manera el efecto protector de las películas al ser aplicadas sobre el sustrato, Adicionalmente, se evidencia la importancia de la velocidad del fluido en la resistencia a la corrosión del recubrimiento, ya que se aprecia una relación inversamente proporcional entre estas dos.

En la Tabla 15 se presentan los datos de impedancia determinados para las diferentes velocidades trabajadas, donde se puede observar que este parámetro disminuye con el aumento de la velocidad del sistema. Así mismo, el valor de impedancia promedio para el acero presenta un valor de 0.075 Kohm, ratificando as propiedades protectoras del recubrimiento.

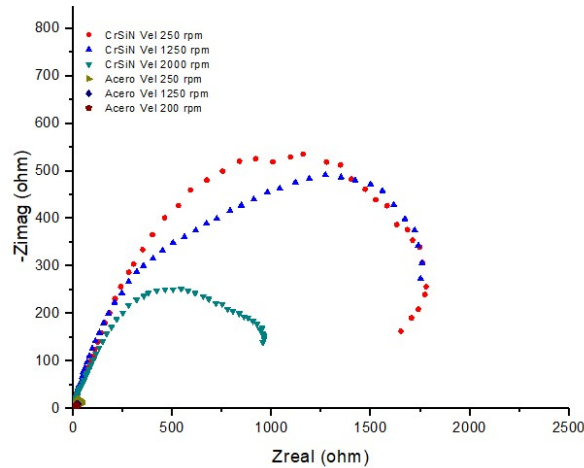
Tabla 15 Impedancias temperatura 25°C

TAMAÑO PARTICULA	VELOCIDAD	IMPEDANCIA
mm	rpm	kohm
0.05	250	5,913
0.05	1250	4,060
0.05	2000	1,446
0.1	250	3,160
0.1	1250	3,064
0.1	2000	3,008
0.15	250	4,056
0.15	1250	4,029
0.15	2000	3,420

Fuente: Autor

El diagrama de Nyquist para probetas de acero N80 con recubrimiento de CrSiN a una temperatura de 45°C y con partículas de arena de 0.05mm se muestra en la Figura 70, donde la velocidad de rotación del sistema tiene una relación inversa con la resistencia a la polarización de las probetas trabajadas, presentando su mayor valor para el CrSiN con velocidad de 250rpm. Nuevamente se puede establecer de manera gráfica que el recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión del acero N80.

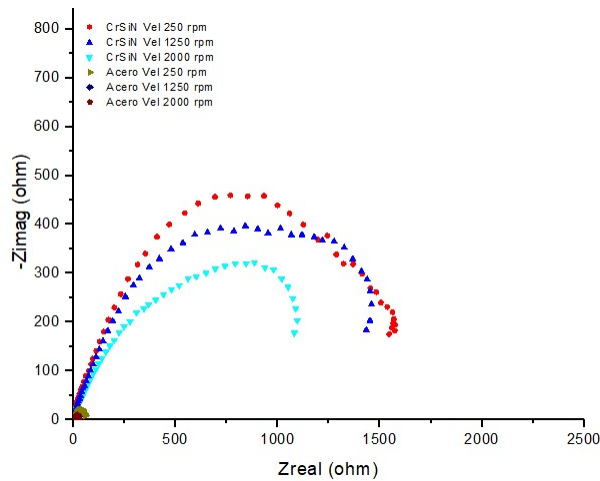
Figura 70 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,05mm



Fuente: Autor

El análisis de sistemas trabajados a 45°C con partículas de 0,1mm indica que la resistencia a la polarización del acero es menor que la del recubrimiento en CrSiN, valor que disminuye con el incremento en la velocidad de rotación del sistema, tal como se puede observar en la Figura 71.

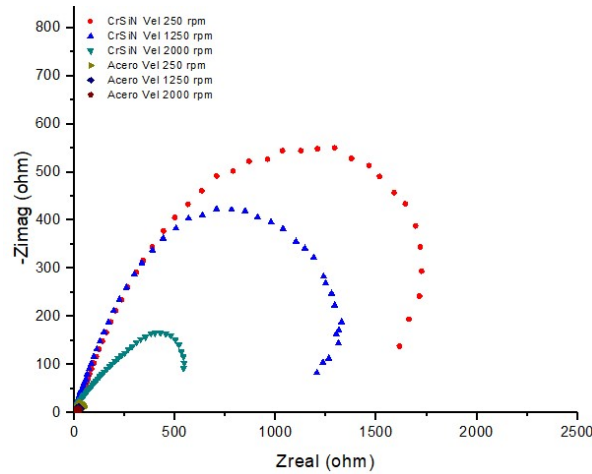
Figura 71 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,10mm



Fuente: Autor

Como se puede observar en la Figura 72, para sistemas con tamaño de partículas de 0.15mm y temperatura de 45°C se presenta un comportamiento similar al encontrado para menores tamaños de partículas y menor temperatura del electrolito.

Figura 72 Diagrama de Nyquist flujo a 45°C y partículas de 0,15mm



Fuente: Autor

Para las dos temperaturas de trabajo seleccionadas se observa que la forma de los diagramas de Nyquist tiende a ser ovalada y no de semicírculo, lo cual se puede presentar por las altas perturbaciones de la superficie ocasionadas por la adición de arena sílice (Peña et al., 2007).

En la Tabla 16, se presenta el comportamiento de la impedancia para el CrSiN, cuyos valores disminuyen con el aumento de la velocidad de rotación del sistema, así mismo, la impedancia promedio para el acero N80 presenta un valor promedio de 0.035.

Tabla 16 Impedancias temperatura 25°C

TAMAÑO PARTICULA	VELOCIDAD	IMPEDANCIA
mm	rpm	kohm
50	250	1,773
50	1250	1,660
50	2000	0,965
100	250	1,555
100	1250	1,445
100	2000	1,095
150	250	1,621
150	1250	1,208
150	2000	0,550

Fuente: Autor

El aumento en la temperatura del sistema afecta la resistencia a la polarización del recubrimiento, ya que se puede observar que a 45°C se presentan menores

resistencias que las encontradas para 25°C, lo cual está relacionado con el aumento en la velocidad de las reacciones al producirse un aumento en la temperatura.

Tanto para 25 como para 45°C se puede observar que los valores de resistencia a la polarización de probetas en acero N80 son bajos comparados con los encontrados para las probetas de acero N80 recubiertas con CrSiN, confirmando los resultados encontrados en las curvas de polarización potenciodinámica referentes al grado de protección del recubrimiento.

4.4.4 Pin on Disc: Se trabajaron probetas de acero N80 recubiertas con CrSiN, en un ambiente de agua destilada, NaCl y partículas de arena con diferentes tamaños (0,05, 0,1 y 0,15mm), y diferentes velocidades de giro. La Tabla 17 presenta el resumen de los principales parámetros trabajados.

Tabla 17 Parámetros trabajados Pin on Disc

Carga N	Material Pin	Distancia m	Diámetro Deslizamiento mm	Sílice %	NaCl %	T °C	Velocidad Rotación rpm	Tamaño Sílice mm
1	Circonio	500	5	20	1	25	250	0,05
							400	0,1
							500	0,15
1	Circonio	500	5	20	1	45	250	0,05
							400	0,1
							500	0,15

Fuente: Autor

4.4.4.1 Tasa de Desgaste: Definida matemáticamente por medio de la ecuación de desgaste clásica presentada a continuación, cuyos resultados pueden ser observados en la Tabla 18.

$$W = \frac{V}{S*L} \quad 137$$

Tabla 18 Tasa de desgaste temperatura 25°C

Tamaño	Velocidad	Área Desprendida	Volumen	W
mm	rpm	mm ²	mm ³	m ³ /Nm
0,05	250	4,500E-10	7,069E-11	1,414E-13
0,05	400	5,530E-10	8,687E-11	1,737E-13
0,05	500	6,630E-10	1,041E-10	2,083E-13
0,1	250	4,880E-10	7,665E-11	1,532E-13

0,1	400	6,230E-10	9,786E-11	1,958E-13
0,1	500	6,960E-10	1,093E-10	2,185E-13
0,15	250	4,990E-10	7,838E-11	1,570E-13
0,15	400	6,570E-10	1,032E-10	2,061E-13
0,15	500	7,180E-10	1,128E-10	2,258E-13

Fuente: Autor

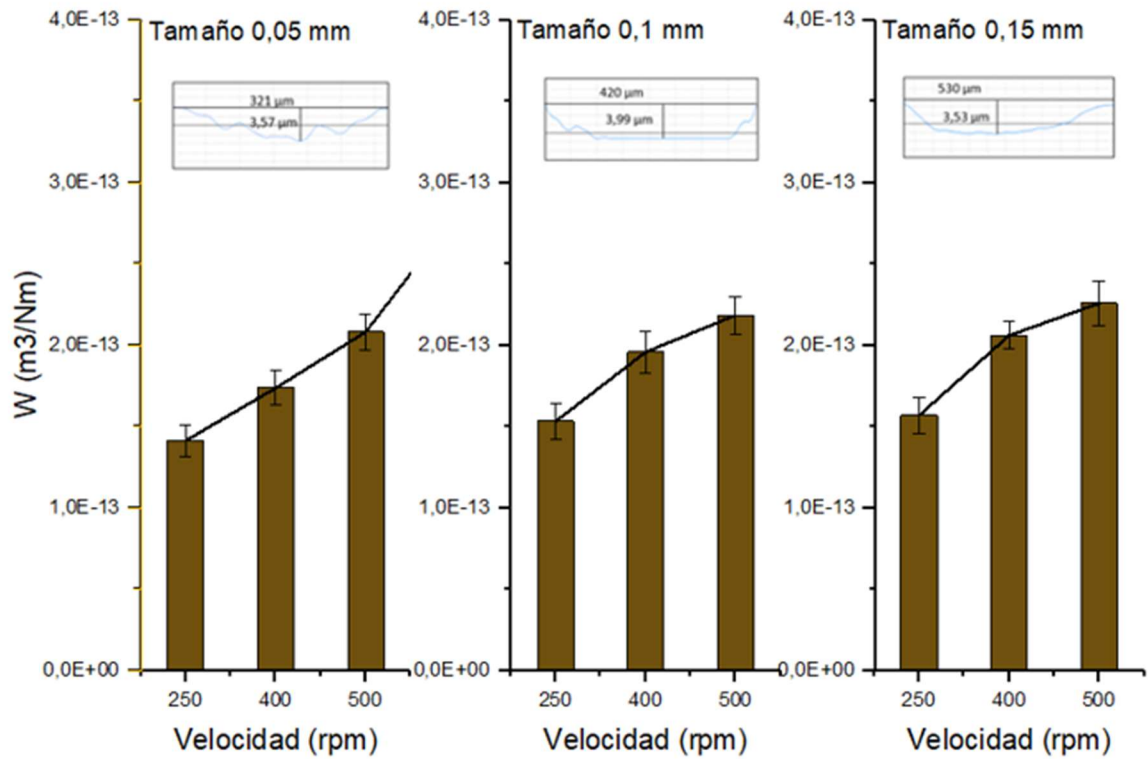
A partir de los datos tabulados se desarrollaron gráficos que permiten establecer su comportamiento en función de la velocidad de rotación y del tamaño de las partículas de sílice.

- Tasa de desgaste en función de la velocidad de rotación: De la Figura 73 se establece que para los tres tamaños de arena sílice seleccionados en la presente investigación, el recubrimiento de CrSiN presenta una mayor tasa de desgaste a medida que aumenta la velocidad de rotación del sistema, lo cual es debido al aumento en el número de fracturas de la superficie del recubrimiento (Yadava, Sharma, & Manoj, 2018), y a la eliminación periódica de la película de revestimiento por efectos de abrasión, mecanismo identificado en otras investigaciones realizadas sobre diferentes materiales (Costa, Junior, & Mello, 2017)(Fontes et al., 2018).

Al determinar el valor de la tasa de desgaste para probetas de acero, se encontró que estas presentan un valor promedio de $3.2E-13 \text{ m}^3/\text{Nm}$, el cual comparado con los obtenidos para la tasa de desgaste del recubrimiento de CrSiN, indica que con el recubrimiento se logra una disminución de la tasa entre el 32 y 56% en función del tamaño de las partículas y de la velocidad de rotación del sistema, siendo este porcentaje mayor para menores velocidades y menores tamaños de partículas adicionadas al recubrimiento; lo anterior indica que la aplicación del recubrimiento mejora las propiedades del sustrato.

Adicionalmente, la Figura 73 presenta como información eminentemente gráfica, los perfiles de las huellas generadas sobre probetas sometidas al proceso de desgaste en contacto con electrolitos con diferente tamaño de partículas sólidas, para los cuales se aprecia que el aumento en el tamaño de las partículas produce un incremento en la sección transversal de la huella generada y por ende en el volumen de material desplazado, aspecto que permite ratificando los análisis presentados anteriormente, y el volumen de material desplazado.

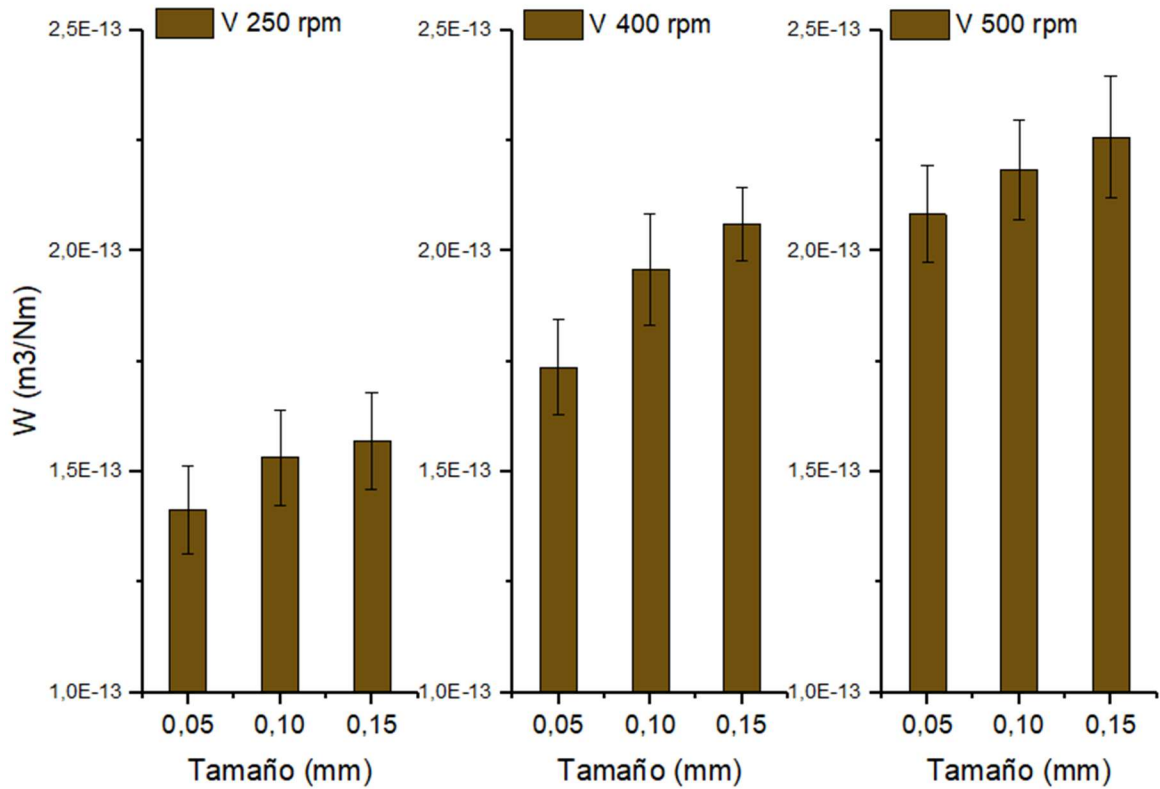
Figura 73 Tasa de desgaste tamaño de partícula constante



Fuente: Autor

- Tasa de desgaste en función del tamaño de las partículas: En la Figura 74 se observa que para los ensayos realizados sobre probetas con recubrimientos en CrSiN a velocidad de rotación constante y diferentes tamaños de partículas se presenta una relación directa entre la tasa de pérdida de material y el aumento en el tamaño de las partículas, lo cual se debe al desgaste abrasivo causado por las partículas de mayor tamaño adicionadas al electrolito que pueden actuar como protuberancias duras que incrementan la tasa de desgaste (Costa et al., 2017), debido al mayor efecto abrasivo causadas por estas sobre la superficie del recubrimiento.

Figura 74 Tasa de desgaste velocidad constante



Fuente: Autor

La Tabla 19 presenta los resultados para la tasa de desgaste encontrados para películas de CrSiN mediante la técnica de Pin on Disc, donde se observa que el comportamiento general de los datos concuerda con lo encontrado para 25°C, donde la tasa de desgaste aumenta con la velocidad y con el tamaño de las partículas de arena adicionadas al electrolito. El efecto de la velocidad se debe fundamentalmente al aumento de las fracturas provocado por una mayor velocidad de rotación del pin, así como al desprendimiento acelerado de la película protectora causado por una mayor repetitividad del paso del pin sobre la muestra. Por otra parte, el aumento en el tamaño de las partículas presentes en el electrolito produce un mayor impacto abrasivo sobre el revestimiento, aumentando de esta manera la tasa de desgaste.

Tabla 19 Tasa de desgaste temperatura 45°C

Tamaño	Velocidad	Área Desprendida	Volumen	W
mm	rpm	mm ²	mm ³	m ³ /Nm
0,05	250	4,490E-10	7,053E-11	1,411E-13
0,05	400	5,570E-10	8,749E-11	1,750E-13
0,05	500	6,680E-10	1,049E-10	2,099E-13
0,1	250	4,950E-10	7,775E-11	1,555E-13
0,1	400	6,210E-10	9,755E-11	1,951E-13
0,1	500	6,930E-10	1,089E-10	2,177E-13
0,15	250	5,010E-10	7,870E-11	1,574E-13
0,15	400	6,530E-10	1,026E-10	2,051E-13
0,15	500	7,210E-10	1,133E-10	2,265E-13

Fuente: Autor

Finalmente, al comparar los resultados de las tablas de tasa de desgaste, se pudo determinar que temperatura del electrolito no presenta ningún efecto sobre la tasa de desgaste encontrada para el recubrimiento, debido a que se trata de un desgaste abrasivo generado fundamentalmente por la carga aplicada y por la presencia del material particulado en el electrolito.

4.4.4.2 Coeficiente de Fricción: Empleando la técnica de Pin on Disc se encontró que el coeficiente de fricción para probetas de acero N80 rotando contra un pin de Circonio con una carga constante de 1 N presenta un valor medio de 0,57, mientras que el recubrimiento en CrSiN se presenta una disminución a valores que oscilan entre 0.30 y 0.40 dependiendo de la velocidad de rotación del sistema y del tamaño promedio de arena sílice adicionada al electrolito. Esta disminución puede ser debido a la lubricación de óxidos (Si (OH))₄ formados en la superficie deslizante por las reacciones triboquímicas de Si₃N₄ con H₂O, efecto que se magnifica para recubrimientos con alto contenido de Si como es el caso del recubrimiento empleado (Ge et al., 2017) debido a la presencia de la fase amorfa Si₃N₄ en el recubrimiento (Lin et al., 2013), (Ge et al., 2017).

El valor del coeficiente de fricción promedio para probetas acero N80 desprovistas de película protectora es de 0.57 mientras que para probetas con recubrimiento de CrSiN se presenta una disminución la cual se hace mayor en función del tamaño de partículas de arena sílice adicionadas al electrolito y de la velocidad de rotación del sistema tal como se puede observar en la Tabla 20.

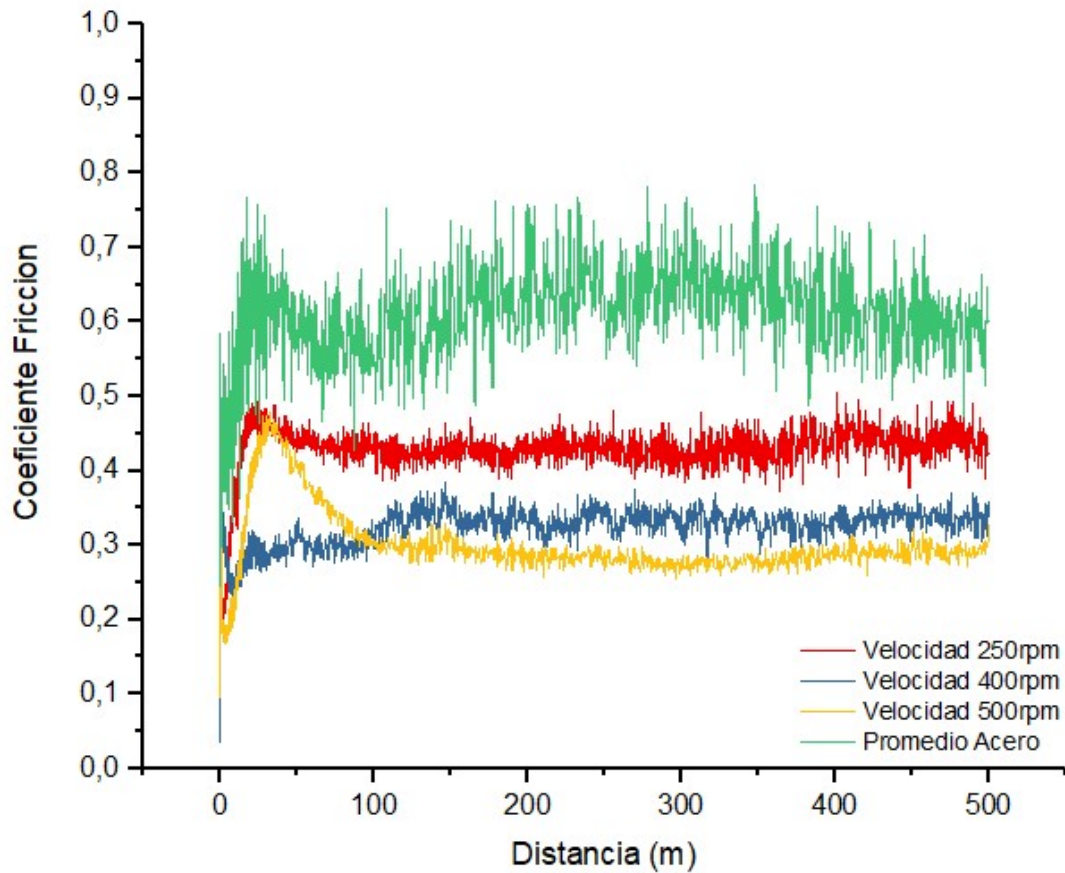
Tabla 20 Valores coeficiente de fricción CrSiN

Tamaño de partículas (mm) \ Velocidad de Rotación (rpm)	0,05	0,1	0,15
250	0,3464	0,3954	0,4032
400	0,3308	0,3584	0,3938
500	0,3075	0,3547	0,3745

Fuente: Autor

La Figura 75 presenta comportamiento típico del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento, para probetas de acero N80 con y sin película de recubrimiento de CrSiN, sometidas al ensayo Pin on Disc con diferentes velocidades de rotación del sistema para todos los tamaños de partículas de arena sílice adicionadas al electrolito, inmersas en una solución de agua – NaCl y partículas de arena sílice en una concentración en peso del 20%, donde se observa que se produce una disminución del valor del coeficiente a medida que aumenta la velocidad de rotación del sistema (Figura 76), comportamiento encontrado en aleaciones para el mismo rango de velocidades estudiado (Emge, Karthikeyan, Kim, & Rigney, 2007), lo cual puede ser producto de la variación presentada en la velocidad tangencial del sistema al aumentar la velocidad de rotación de la muestra. Las curvas del coeficiente de fricción inicialmente presentan altas variaciones en sus valores, para luego, a los 115m lograr un estado de equilibrio, comportamiento ocasionado por el pulimiento de las rugosidades y limpieza de las superficies (Paladines et al., 2010). Así mismo, la poca diferencia de los valores del coeficiente de fricción encontrada en el estado de equilibrio puede ser debido a que el desgaste del recubrimiento se produjo por un mismo mecanismo (Paladines et al., 2010).

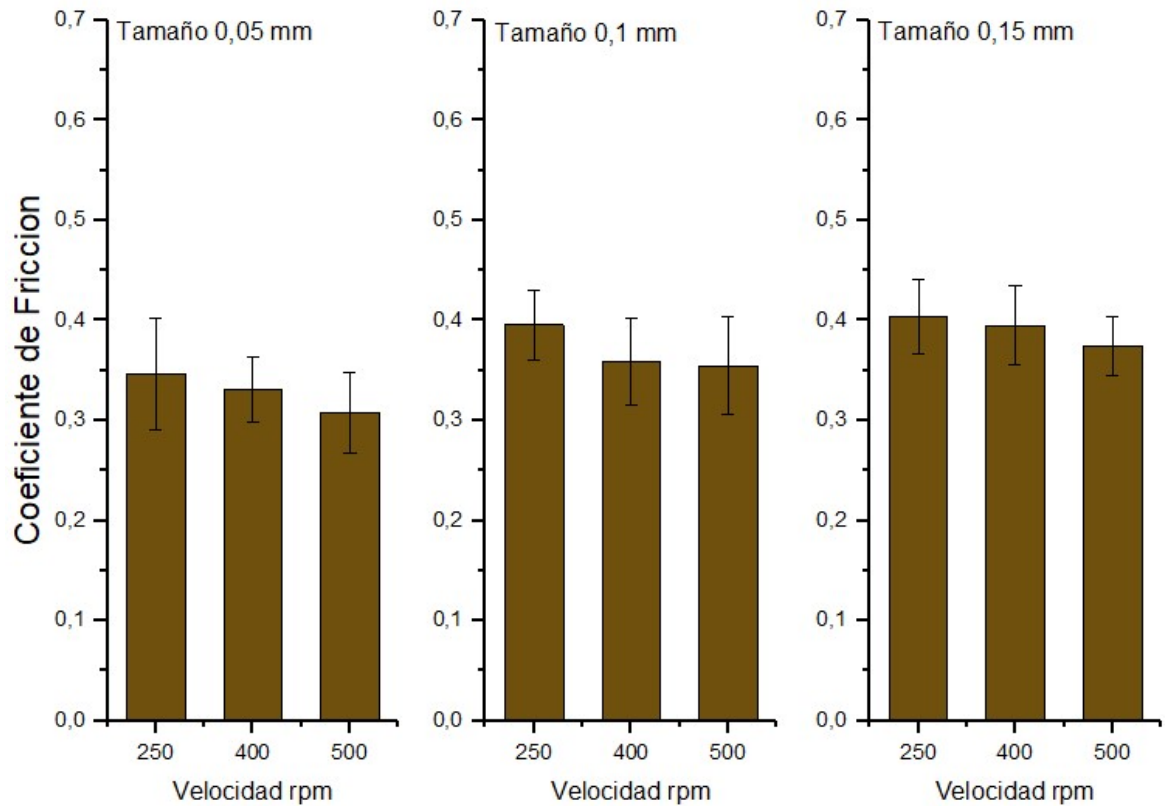
Figura 75 Comportamiento coeficiente de fricción



Fuente: Autor

Los resultados encontrados y presentados en la Figura 75, indican que el coeficiente de fricción para probetas en acero N80 con recubrimiento de CrSiN es menor que el encontrado para el acero N80, demostrando un excelente comportamiento lubricante del recubrimiento y mejorando de esta manera las condiciones del sustrato.

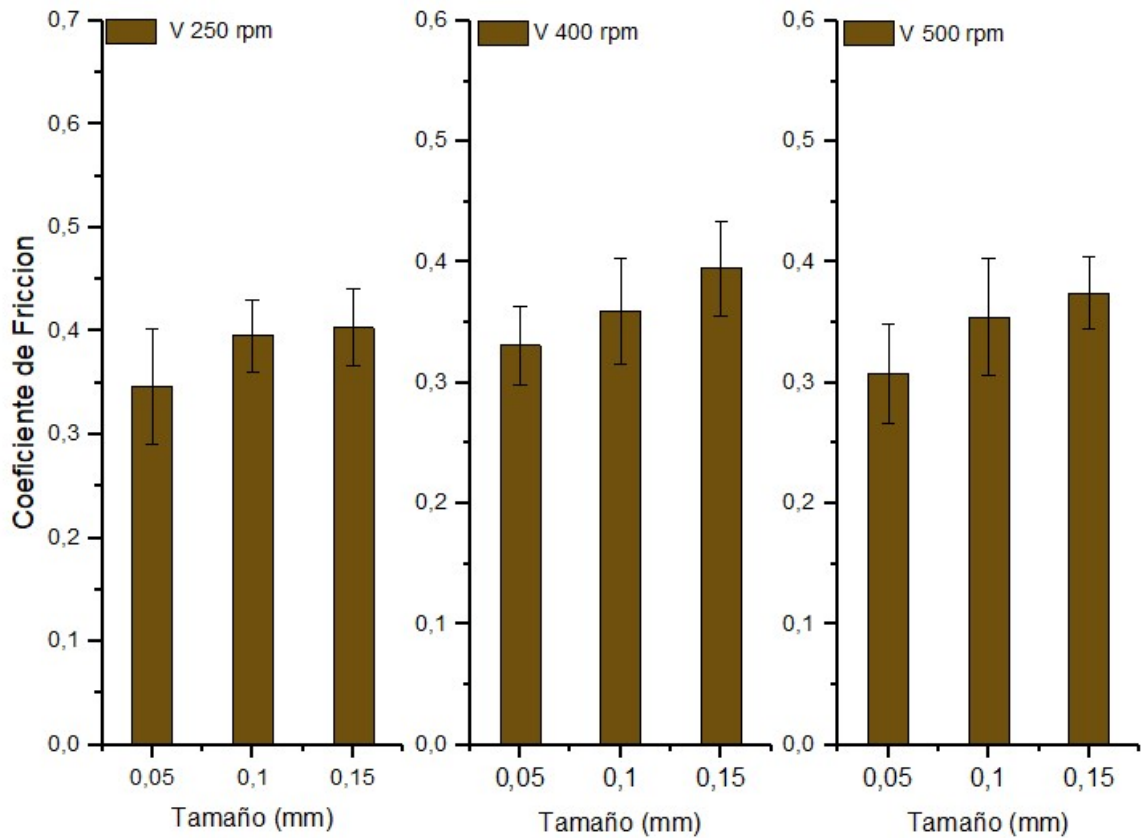
Figura 76 Coeficiente de fricción tamaño de partícula constante



Fuente: Autor

En la Figura 77 se puede observar que al aumentar el diámetro promedio de las partículas se produce un incremento en el valor del coeficiente de fricción, lo cual puede deberse a al efecto generado por las partículas de mayor tamaño que actúan como protuberancias generando un efecto de mayor rugosidad en la superficie y al aumento en el efecto abrasivo de las mismas que producen huellas con mayor rugosidad.

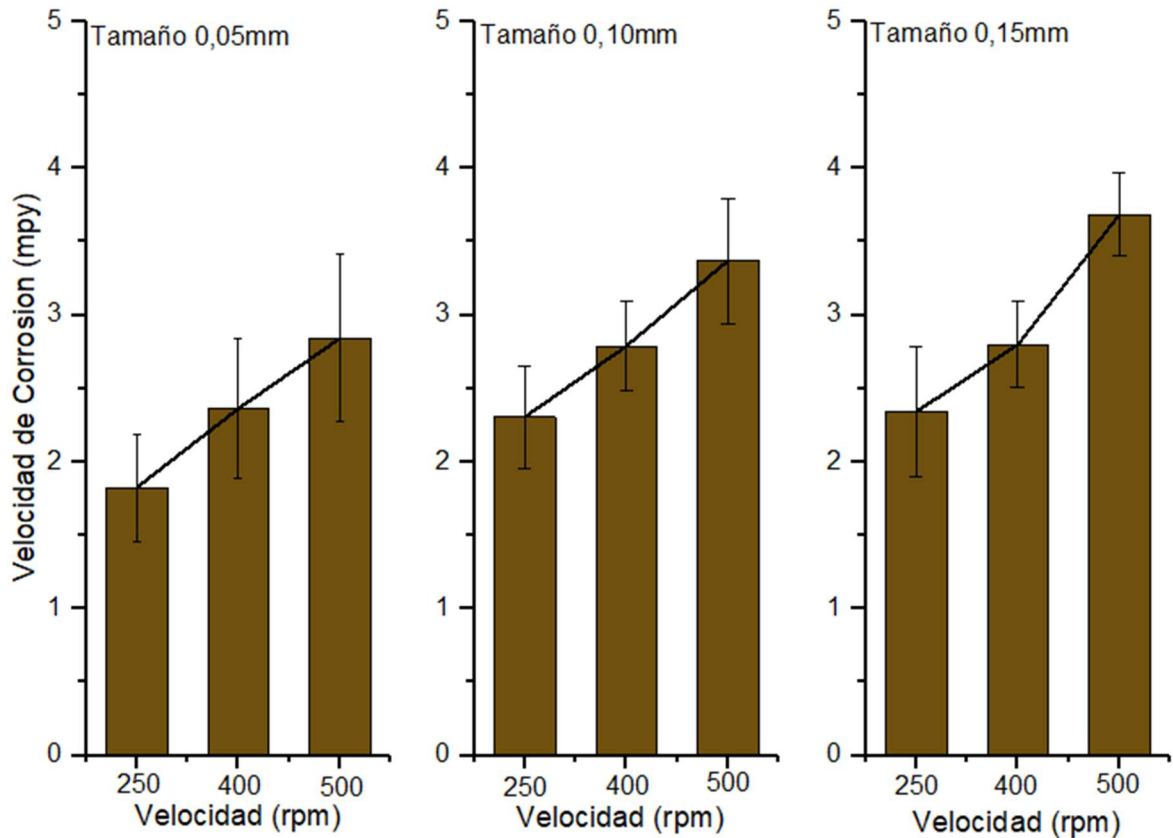
Figura 77 Coeficiente de fricción velocidad constante



Fuente: Autor

Velocidad de Corrosión: Al someter probetas de acero N80 con recubrimiento en CrSiN a procesos corrosivos en un ambiente agresivo (agua, NaCl y partículas de sílice) se puede observar, que para los tres tamaños de partículas presentes en el electrolito, el aumento de la velocidad de rotación del sistema produce un incremento en la velocidad de corrosión de las muestras, lo cual es debido al aumento en la tasa de desgaste que va degradando el recubrimiento dejando el acero desnudo en contacto con el electrolito, así como al desprendimiento de los productos de corrosión generados. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 78.

Figura 78 Velocidad de corrosión



Fuente: Autor

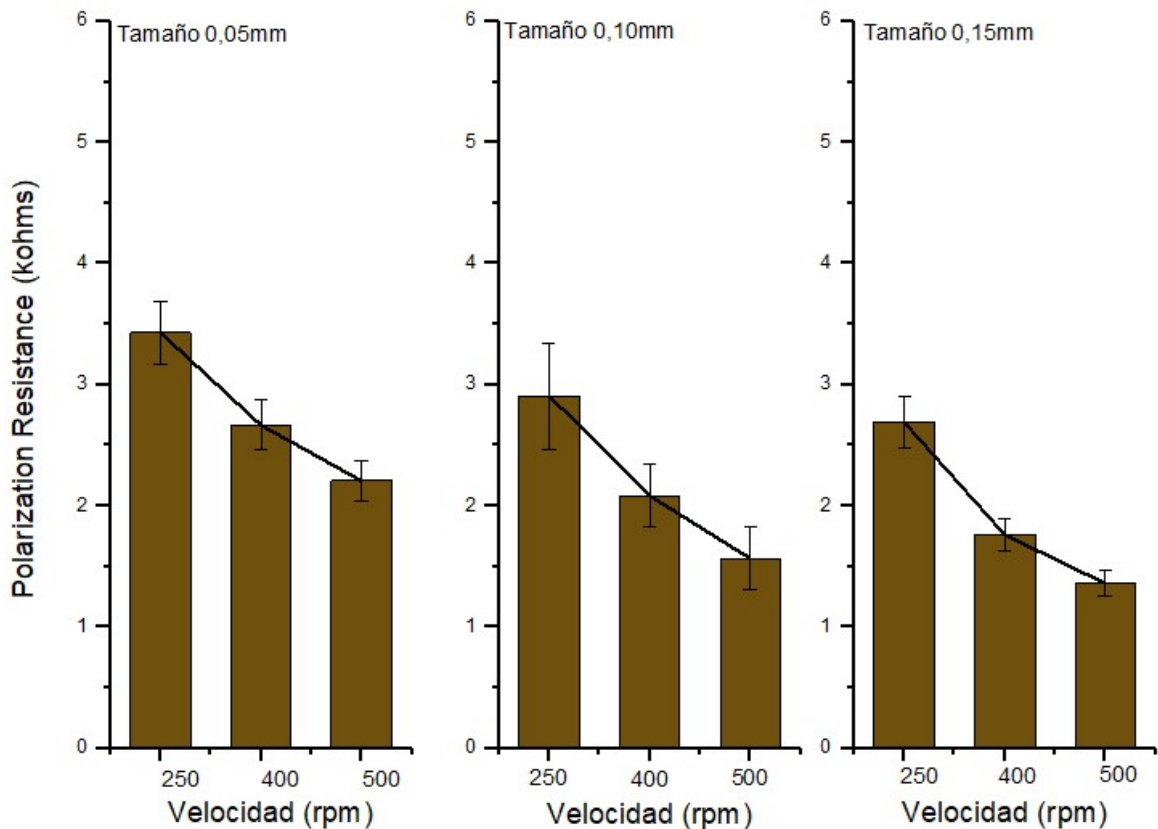
La velocidad de corrosión promedio establecida para el acero N80 empleando la técnica de Pin on Disc tiene un valor de 31.97mpy, el cual se superior al encontrado para el recubrimiento, ya que el menor valor de velocidad de corrosión se presenta para una velocidad de 250 rpm y tamaño de partícula de 0,05 mm con un valor de 1,788mpy, mientras que para una velocidad de 2000 rpm y tamaño de partículas de 0,15 mm se presenta el máximo valor de este parámetro alcanzando los 4,512mpy. Lo anterior demuestra que el CrSiN sobre sustratos de acero funcionan como una película protectora contra el fenómeno de la corrosión.

En general, el aumento en el tamaño de las partículas presentes en el electrolito produce un incremento en la velocidad de corrosión del recubrimiento, lo cual está relacionado con el aumento del desgaste presentado al aumentar el tamaño de las partículas, lo anterior teniendo en cuenta que el incremento en el desgaste debido al aumento en el afecto abrasivo causado por las partículas sobre el recubrimiento genera mayor cantidad de área de acero expuesta al electrolito.

4.4.4.3 Resistencia a la Polarización: El comportamiento de la resistencia a la polarización, presentado en la Figura 79 muestra que existe una relación inversa entre la resistencia a la polarización y la velocidad de rotación del sistema, ya que

para los tres tamaños de arena sílice empleados en los electrolitos, se presenta una disminución de la resistencia a la polarización con el aumento de la velocidad de rotación, ratificando los resultados encontrados para la velocidad de corrosión; el tamaño de las partículas presentes en el electrolito tiene influencia directa sobre los valores encontrados para la resistencia a la corrosión, donde el aumento en el diámetro promedio de las partículas produce una disminución en la resistencia a la polarización del recubrimiento, aspecto que se evidencia principalmente para tamaños de partículas entre 0,05 y 0,1mm.

Figura 79 Resistencia a la polarización



Fuente: Autor

La resistencia a la polarización promedio para el acero N80 tiene un valor de 221.72 Kohms, por lo que al aplicar el recubrimiento de CrSiN se logra una disminución de dos órdenes de magnitud.

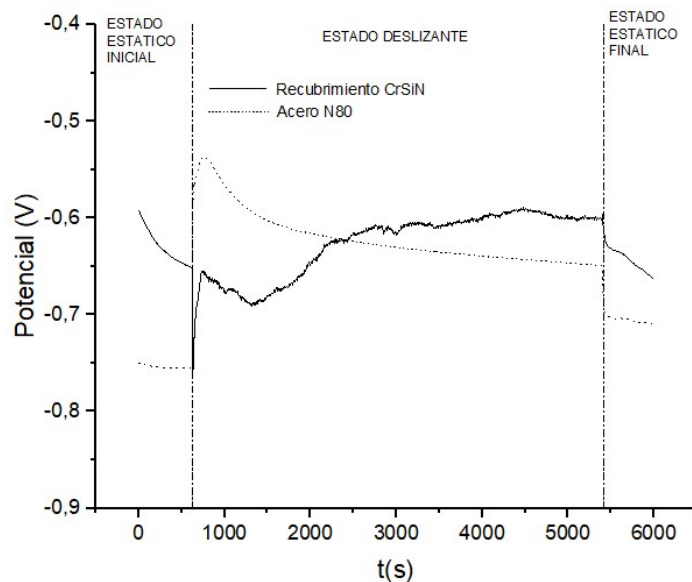
4.4.4.4 Potencial de Circuito Abierto: En la Figura 80 se puede observar el comportamiento del potencial de circuito abierto para probetas de acero N80 y con recubrimiento de CrSiN, antes, durante y después de la realización de la prueba de desgaste, donde se evidencia que en estado estático antes y después de la realización de la prueba de desgaste, las probetas con recubrimiento presentan una mayor resistencia ante el fenómeno de corrosión que las probetas en acero N80, lo

cual se refleja en los bajos valores de potencial de estas últimas, en comparación con los valores obtenidos para las probetas con película de CrSiN, en la cuales se presenta una disminución en la transferencia de carga entre el sustrato y el electrolito.

Las probetas con película de CrSiN en condiciones estáticas iniciales presentan una disminución del valor del potencial, lo cual se debe principalmente a la estabilización del sistema. Durante la prueba de desgaste, inicialmente el valor del potencial de circuito abierto continúa disminuyendo hasta el momento en el cual el pin comienza a eliminar parte del recubrimiento promoviendo la formación de óxidos de cromo Cr_2O_3 (Ge et al., 2017), (Benkahoul et al., 2009) que protegen al sistema de la corrosión, gracias a que éste induce una mejora en la respuesta a la oxidación del recubrimiento (Chang & Hsiao, 2009), representado en el aumento del valor del potencial (fenómeno registrado para un tiempo de 1300s) hasta lograr un valor relativamente estable. Al comparar los valores de potencial para condiciones estáticas (inicial y final) se puede observar que el potencial final es un poco más bajo, lo que indica una degradación del recubrimiento.

Para las probetas en acero N80, al inicio de la prueba de desgaste se presenta un aumento en el valor del potencial, debido posiblemente, a la formación de óxidos de hierro Fe_2O_3 (Zhong et al., 2019), los cuales al ser removidos por los procesos de rotación del sistema producen una disminución en el valor del potencial así como en la resistencia a la corrosión de las probetas de acero, cuyos valores finales se encuentran por debajo de los obtenidos para las probetas con recubrimiento de CrSiN tanto para condiciones de rotación como estáticas, lo cual indica que aunque se presenta degradación del recubrimiento no existe un desgaste total del mismo.

Figura 80 Potencial de circuito abierto

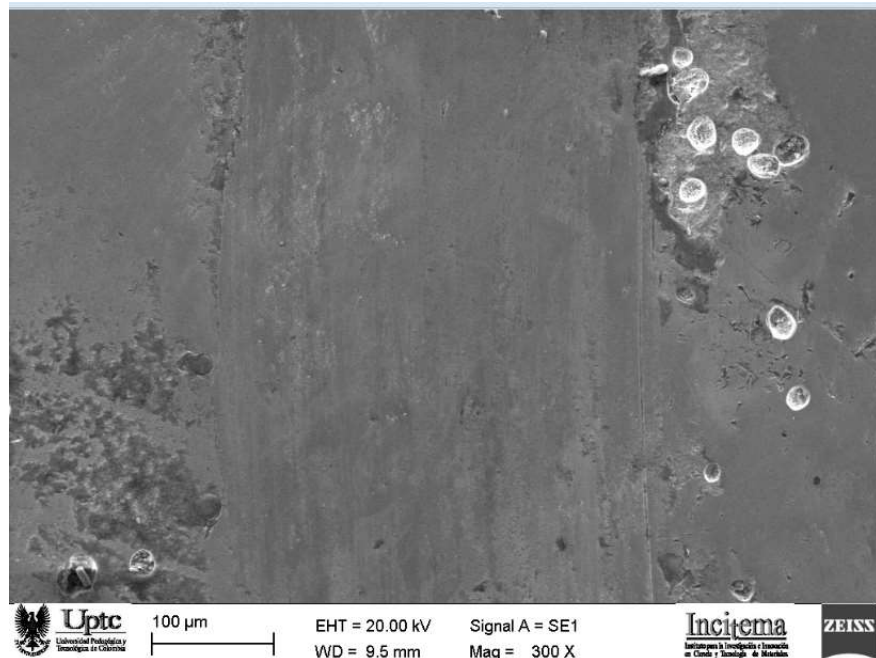


Fuente: Autor

4.4.4.5 Análisis imágenes SEM: Una vez sometidas las probetas a las pruebas de desgaste y corrosión en el Pin on Disc, fueron analizadas empleando microscopio electrónico de barrido, estableciendo los siguientes comportamientos:

Como se observa en la Figura 81, en las probetas analizadas no se presenta ningún tipo de adhesión entre el material del pin y el sustrato, por lo tanto, se puede concluir que el tipo de desgaste presentado es cohesivo, así mismo, la base de las huellas de las diferentes probetas no se observa ondulaciones, presentando un desgaste uniforme, debido principalmente a la naturaleza del material.

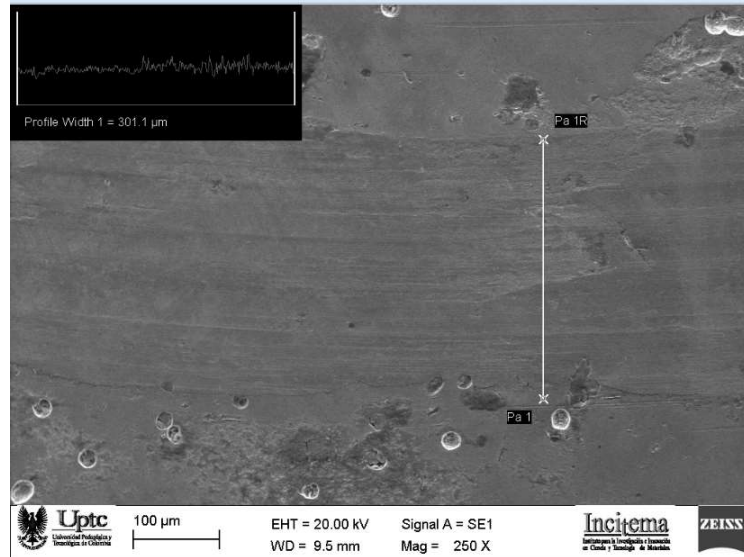
Figura 81 Huella generada CrSiN



Fuente: Autor

Se evidencia un comportamiento dúctil del sustrato, lo cual se puede concluir por el arrastre de material presentado en las huellas analizadas, tal como se puede observar en la Figura 82, donde adicionalmente se aprecia un perfil de la rugosidad de la huella sobre la zona de arrastre de material mostrando el comportamiento generado por el desplazamiento del mismo al interior de la huella, reflejando una disminución de la rugosidad.

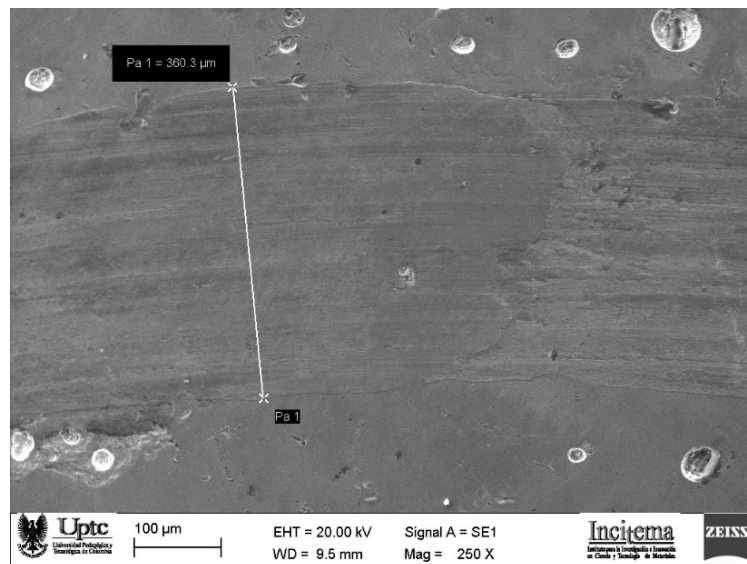
Figura 82 Arrastre de material – comportamiento dúctil



Fuente: Autor

En la Figura 83 se presenta una medida adicional del ancho de la huella de desgaste concordante con las presentadas de manera gráfica en el análisis de desgaste realizado, adicionalmente se evidencia el mismo comportamiento de arrastre de material típico del comportamiento dúctil de la muestra. Luego de realizar cada una de las pruebas de Pin on Disc se realizó el proceso de pesado del pin, encontrando que no se produjo disminución ni incremento en el peso del mismo.

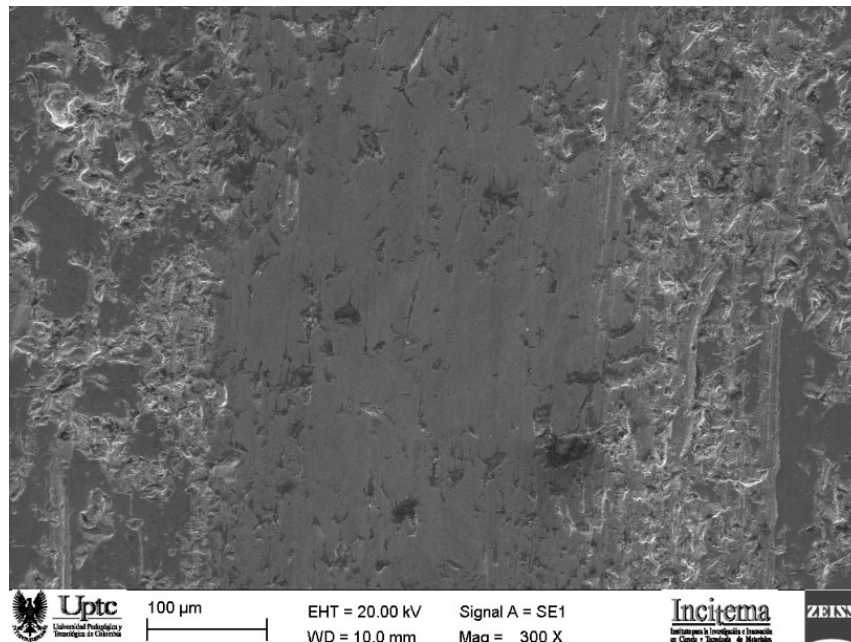
Figura 83 Arrastre de material presentado



Fuente: Autor

Para las probetas con tamaño de partículas de sílice de 0.15mm, se presentan marcas dentro de la huella, ajenas a la rugosidad normal generada por el desgaste producido por el pin (Figura 84), las cuales pueden ser producidas por el mayor efecto abrasivo de las partículas de mayor tamaño presentes en el electrolito y definidas como óxidos de silicio, lo anterior teniendo en cuenta que en el análisis de energía dispersiva de espectroscopia de rayos X tomado sobre estas marcas, se observó la presencia de silicio y oxígeno mientras que el nitrógeno y el cromo no se encuentran presentes, tal como se aprecia en la Tabla 21. Este comportamiento fue encontrado para las dos temperaturas trabajadas y ratifica que las partículas de mayor tamaño producen un mayor efecto negativo sobre la tasa de desgaste del recubrimiento.

Figura 84 Huella generada con partículas de 0.15mm velocidad 400prm y 25°C



Fuente: Autor

Tabla 21 Composición química huella generada

Elemento	Weight%	Weight%	Atomic%
O K	38.62	1.15	66.89
Si K	4.04	0.39	3.99
Cl K	2.35	0.32	1.83
Fe K	55.00	1.14	27.29
Total	100.00		100.00

Fuente: Autor

4.4.5 Electrodo Cilindro Rotatorio: Se realizaron pruebas empleando esta técnica sobre sustratos de acero N80 con recubrimiento en CrSiN y sin recubrimiento, con la configuración de parámetros presentada en la Tabla 22.

Tabla 22 Parámetros empleados pruebas Electrodo Cilindro Rotatorio

Diámetro Externo Probeta mm	Concentración Sílice %	Concentración NaCl %	Temperatura °C	Velocidad Rotación RPM	Tamaño Sílice μm
12,2	20	1	25	250	50
				1250	100
				2000	150
			45	250	50
				1250	100
				2000	150

Fuente: Autor

4.4.5.1 Corriente de Corrosión: Se tomaron medidas teniendo en cuenta las diferentes variables analizadas en la investigación, en la Tabla 23 se presentan los resultados obtenidos para una temperatura de 25°C, el valor promedio de esta variable para el acero N80 es de 319,6 μA, por lo que el empleo del recubrimiento disminuye en dos órdenes de magnitud en el valor de la corriente de corrosión.

Tabla 23 Corriente de corrosión temperatura de 25°C (μA)

Tamaño Partícula (mm)	0,05	0,1	0,15
Velocidad (rpm)			
250	2,444	4,287	4,556
1250	4,744	5,754	5,703
2000	6,665	7,449	7,415

Fuente: Autor

La Tabla 24 presenta los resultados obtenidos para probetas sometidas a una temperatura de 45°C, cuyos valores son mayores a los encontrados para 25°C; el valor promedio para la corriente de corrosión del acero a 45°C es de 686,9, por lo que se presenta una disminución de este parámetro en dos órdenes de magnitud.

Tabla 24 Corriente de corrosión temperatura de 45°C (μA)

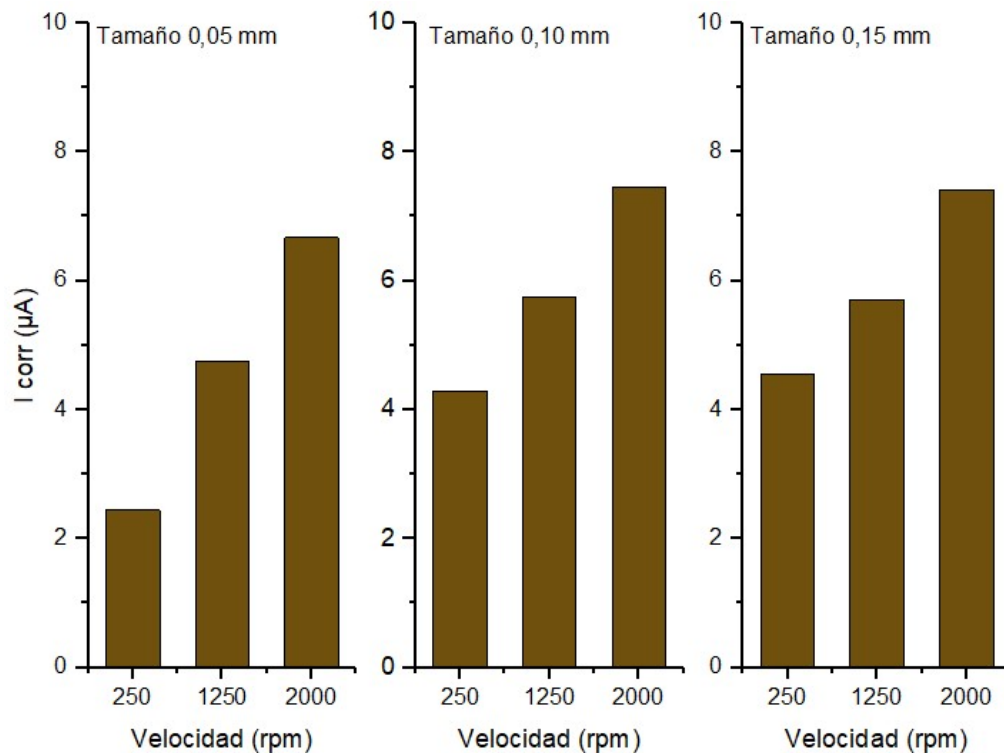
Velocidad (rpm)	Tamaño Partícula (mm)		
	0,05	0,1	0,15
250	7,213	8,623	8,202
1250	8,656	10,461	10,183
2000	13,77	14,163	15,22

Fuente: Autor

De los datos obtenidos se puede afirmar que el recubrimiento de CrSiN mejora la resistencia a la corrosión del acero N80, constituyéndose en una alternativa para el aumento de la vida útil de las tuberías empleadas en extracción de agua.

- Efecto de la velocidad del flujo: El valor de la corriente de corrosión para el recubrimiento de CrSiN sometido a un flujo agresivo de agua, NaCl y partículas de sílice de diferentes tamaños, aumenta con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio para todos los tamaños de arena sílice empleados en la investigación, lo anterior debido al aumento de la fuerza de fricción ejercida por el fluido sobre las probetas analizadas. El comportamiento típico de esta variable para los diferentes tamaños de partícula empleada puede ser observado en la Figura 85

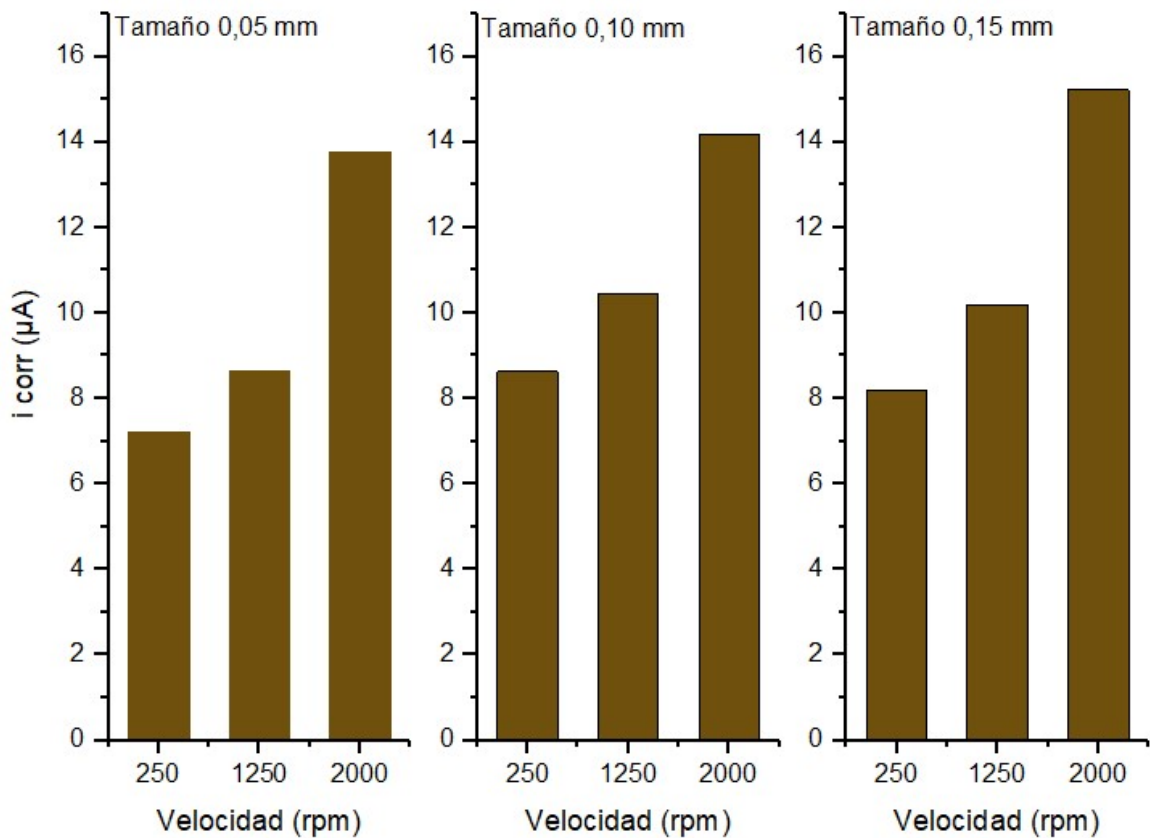
Figura 85 Corriente de corrosión CrSiN temperatura 25°C



Fuente: Autor

En la Figura 86 se presenta el comportamiento de este parámetro en función de la velocidad de rotación para sistemas con electrolitos a 45°C, al igual que para 25°C el aumento en la velocidad de rotación produce un incremento en la corriente de corrosión del recubrimiento, haciéndolo más propenso a presentar problemas de corrosión.

Figura 86 Corriente de corrosión CrSiN temperatura 45°C



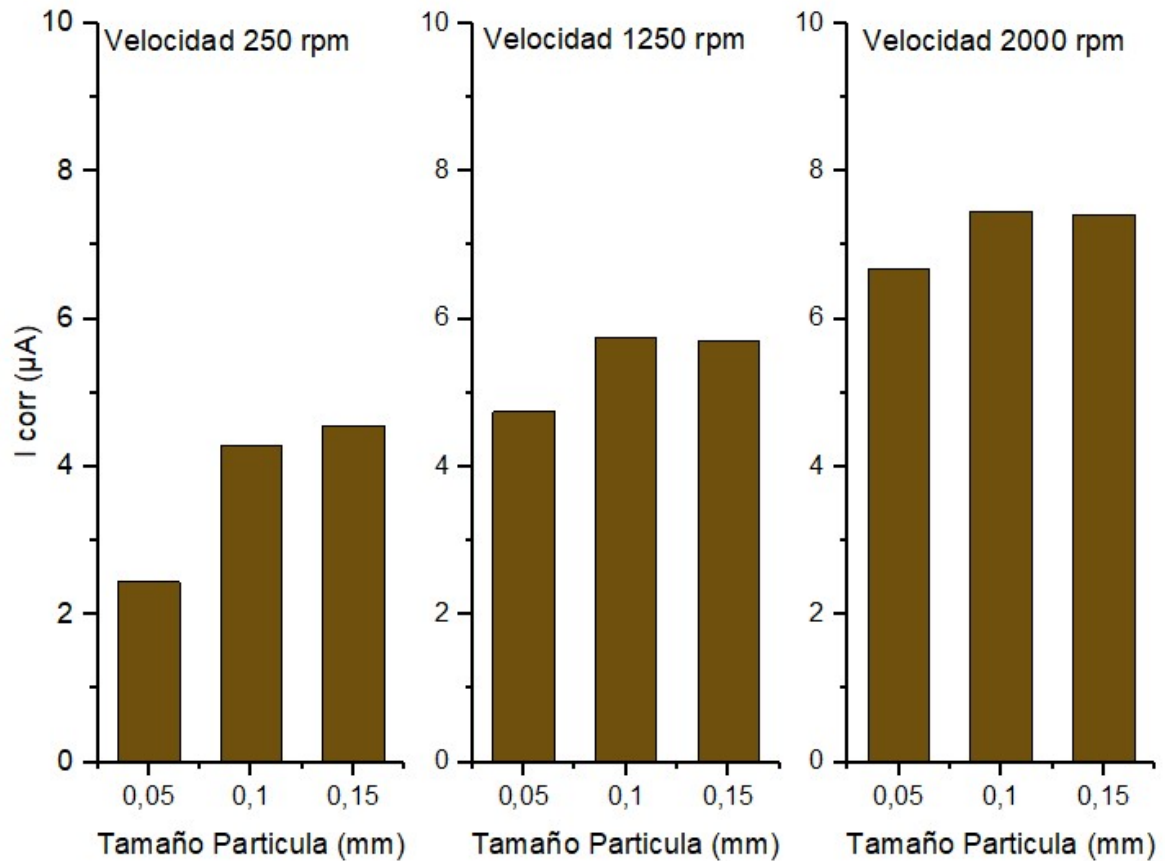
Fuente: Autor

Los resultados indican que la velocidad influye de manera importante en la corriente de corrosión, debido fundamentalmente al aumento en la fuerza de arrastre de partículas, así como de la fuerza de fricción producida entre el fluido y el recubrimiento, fomentando el deterioro de este último.

- Efecto del tamaño de las partículas: Para las tres velocidades de rotación del electrodo de cilindro rotatorio, se observa que el cambio de tamaño de partículas entre 0,05 y 0,1mm produce un aumento en el valor de la corriente de corrosión, sin embargo, cuando el tamaño pasa de 0,1 a 0,15mm se pierde esta relación, lo cual indica que en general para las velocidades de rotación empleadas en la investigación, las partículas de 0,1mm producen mayores efectos negativos sobre el recubrimiento.

La Figura 87 presenta el comportamiento de la corriente de corrosión para las diferentes velocidades de rotación empleadas y con una temperatura de 25°C, donde se aprecia que este parámetro tiende a presentar valores mayores para sistemas con electrolitos con tamaño de partículas de 0,1mm.

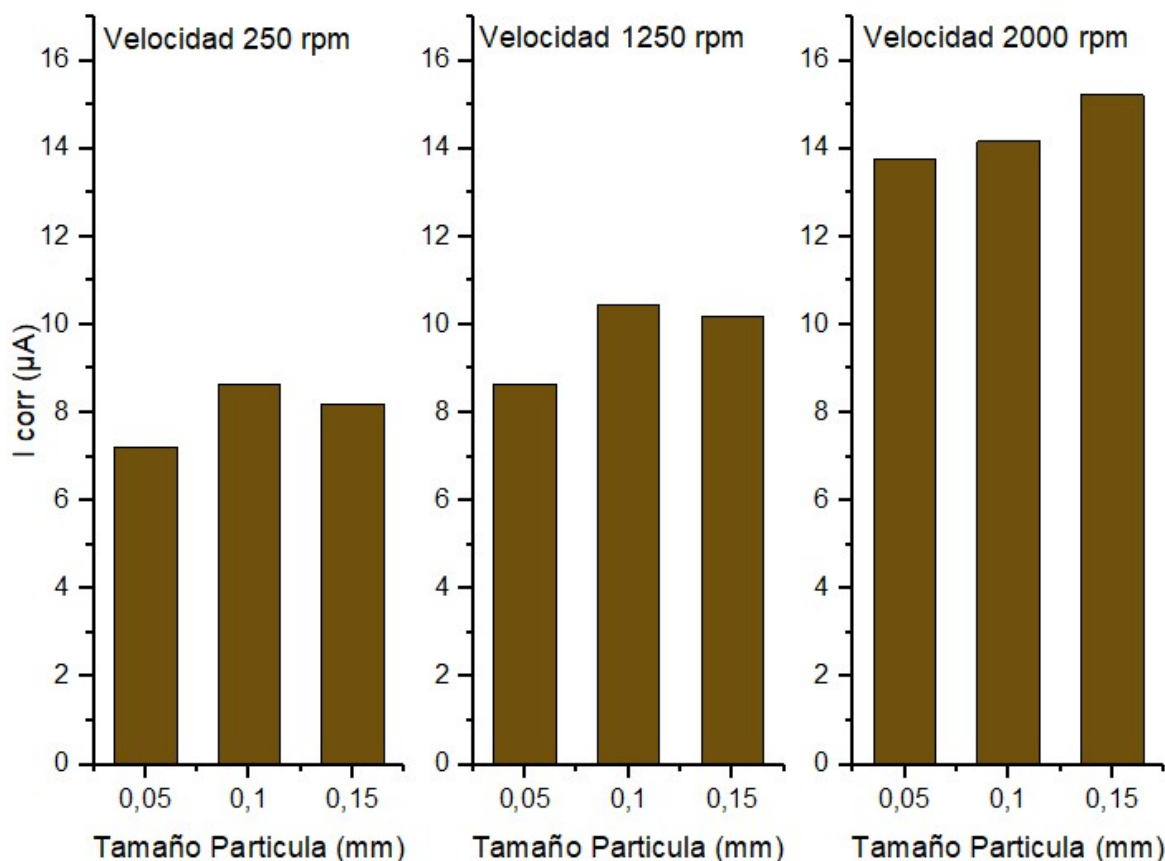
Figura 87 Corriente de corrosión CrSiN función del tamaño de partículas temperatura 25°C



Fuente: Autor

En la Figura 88 se presenta el comportamiento de la corriente de corrosión para sistemas con una temperatura de 45°C, nuevamente se puede observar que en general los valores menos favorables se presentan para sistemas con tamaños de partículas de 0,1mm, excepto para aquellos con velocidad de rotación de 200rpm, donde la alta velocidad permite el arrastre de un mayor número de partículas que impactan sobre el recubrimiento, lo anterior sumado al aumento del esfuerzo cortante producen un mayor grado de degradación del recubrimiento.

Figura 88 Corriente de corrosión CrSiN función del tamaño de partículas temperatura 45°C

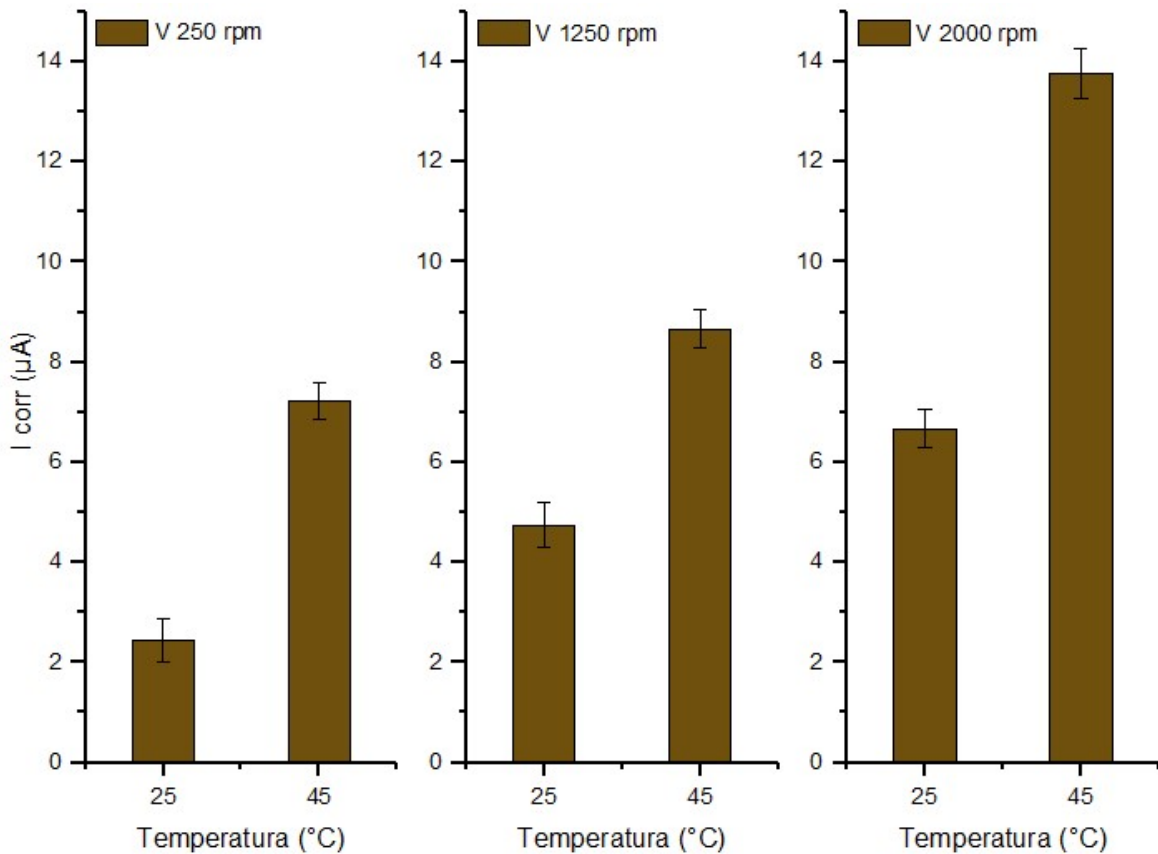


Fuente: Autor

- Efecto de la temperatura: Se realizaron ensayos para 25 y 45°C encontrando que el incremento de la cinética de las reacciones de oxido reducción, generadas en el sistema producido por el aumento de la temperatura del electrolito, incrementa los valores obtenidos para la corriente de corrosión, ya que los valores obtenidos para 45°C son mayores que los encontrados para 25°C.

En la Figura 89, se puede observar el comportamiento de este parámetro para sistemas con electrolitos con partículas de 0,05mm, donde se aprecia que, para las tres velocidades de rotación empleadas, la corriente de corrosión aumenta con la temperatura, siendo el valor más crítico el encontrado para una velocidad de 2000rpm y temperatura de 45°C.

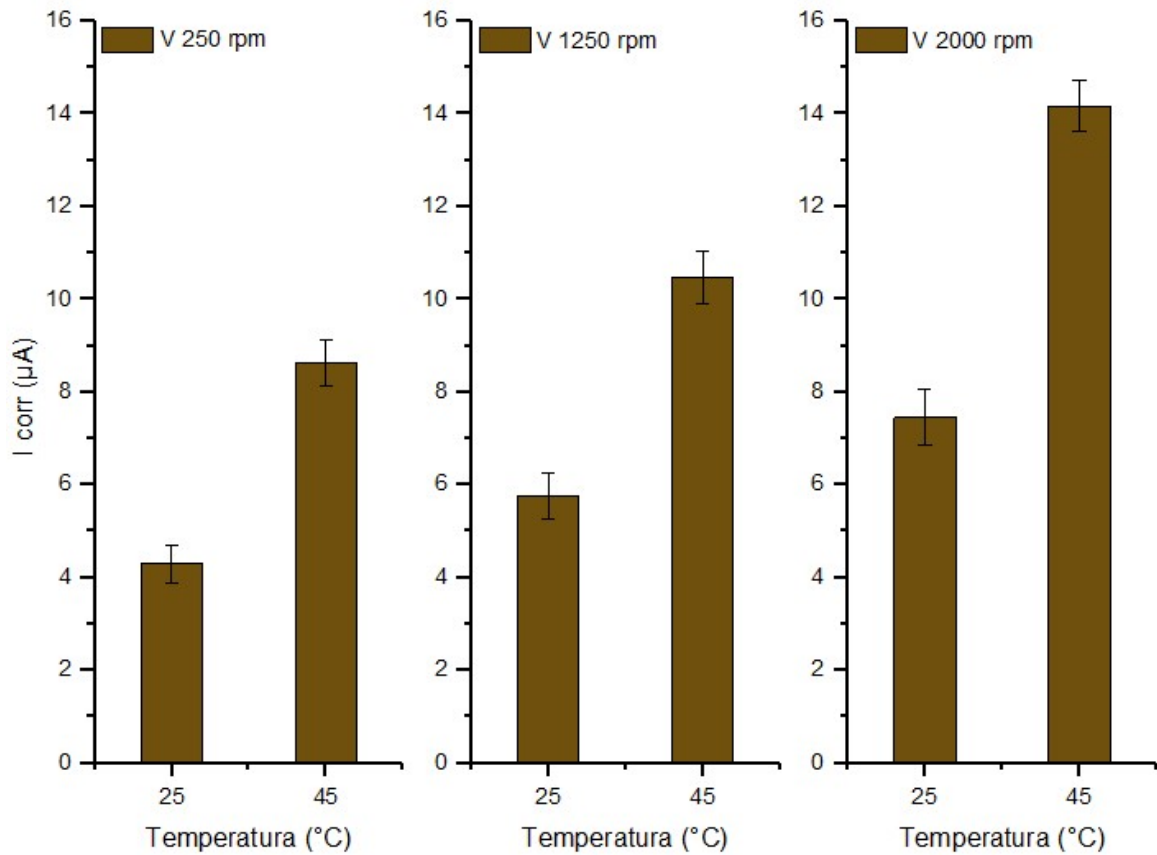
Figura 89 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,05mm



Fuente: Autor

En la Figura 90 se puede observar el impacto de la temperatura del electrolito para sistemas con tamaños de partículas de 0,1mm, al igual que en anterior, se observa un incremento en los valores de corriente de corrosión con el aumento de temperatura, donde nuevamente, el valor más desfavorable se produce para una velocidad de 2000 y una temperatura de 45°C, mientras que el la condición más favorable se tiene para una temperatura de 25°C con velocidades de rotación de 250 rpm.

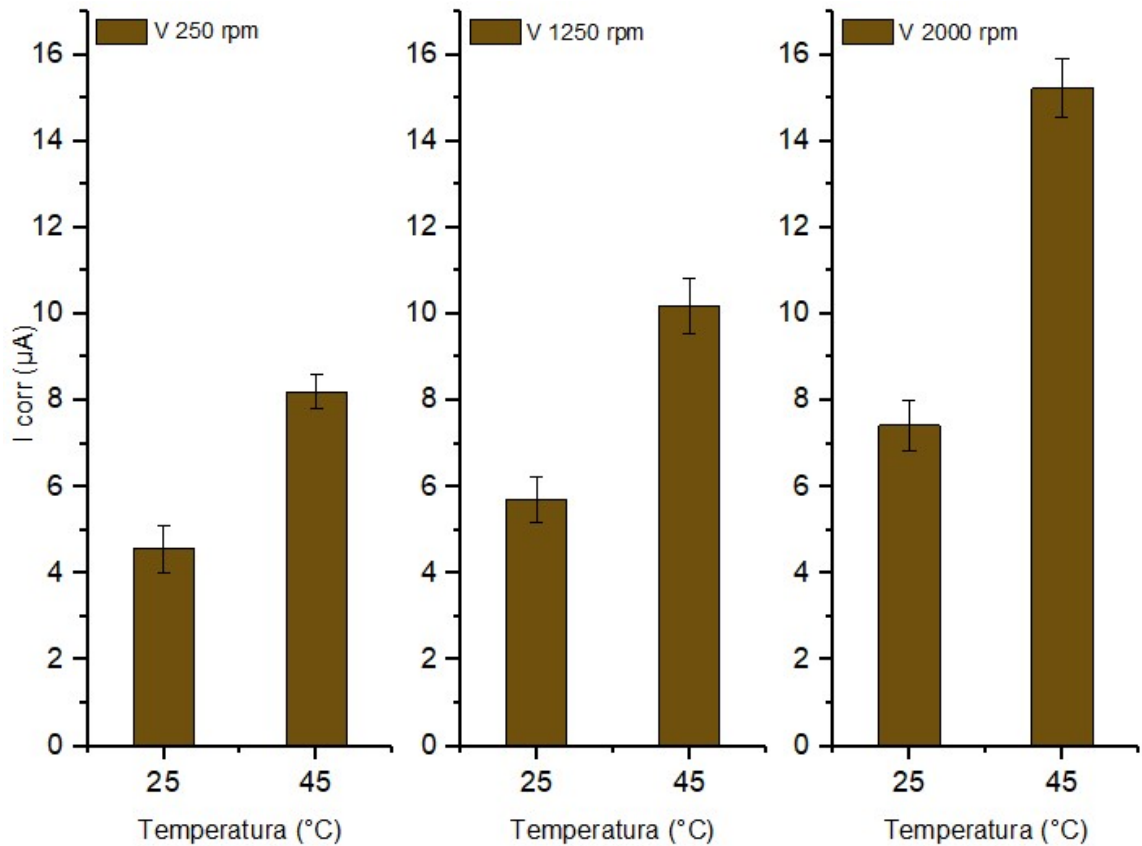
Figura 90 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,10mm



Fuente: Autor

Finalmente, para sistemas con partículas de 0,15 mm, se presenta el mismo comportamiento descrito para los demás tamaños de partículas analizadas, tal como se observa en la Figura 91. Lo anterior indica que la temperatura del electrolito afecta de manera similar a sistemas con diferentes tamaños de partículas,

Figura 91 Comportamiento corriente de corrosión con la temperatura – partículas 0,15mm



Fuente: Autor

En general se pudo observar que independientemente del tamaño de partículas y de la velocidad de rotación empleada, se produce un aumento del valor de la corriente de corrosión con el incremento de la temperatura, así mismo, se aprecia que a medida que aumenta la velocidad de rotación, la diferencia entre los valores obtenidos a 25 y 45°C es mayor, lo cual se debe a una combinación de factores tales como el aumento de la fuerza de arrastre, de energía cinética de las partículas al impactar el recubrimiento, de la fuerza de rozamiento del fluido contra el recubrimiento y de la cinética de las reacciones de intercambio iónico.

4.4.5.2 Velocidad de Corrosión: Se determinaron los valores de velocidad de corrosión para el CrSiN sometido a sistemas con diferentes velocidades (250, 1250 y 2000), diferentes tamaños de partículas adicionados al recubrimiento (0.05, 0.1 y 0.15 mm) y diferentes temperaturas (25 y 45°C), así mismo, se determinó el valor promedio para probetas de acero N80 a 25 y 45°C.

La Tabla 25 presenta el valor de la velocidad de corrosión del recubrimiento en CrSiN para diferentes tamaños de partícula y velocidades de rotación y una

temperatura de 25°C, mientras que el valor promedio de este parámetro para acero N80 a 25°C es de 65.94mpy, por lo tanto se tiene que el recubrimiento produce una reducción en la velocidad de corrosión de dos órdenes de magnitud, lo que indica que el recubrimiento presenta buenas características como material protector contra el fenómeno de la corrosión.

Tabla 25 Velocidad de corrosión temperatura 25°C

Tamaño Partícula	Velocidad	Velocidad de Corrosión
(mm)	(rpm)	(mpy)
0,05	250	0,545
0,05	1250	0,609
0,05	2000	0,814
0,1	250	0,611
0,1	1250	0,760
0,1	2000	0,915
0,15	250	0,544
0,15	1250	0,703
0,15	2000	0,889

Fuente: Autor

Para probetas sometidas a electrolitos a una temperatura de 25°C, las películas de CrSiN producen una disminución de la velocidad de corrosión en porcentajes mayores al 95% en comparación con las probetas en acero N80 sin recubrimiento, evidenciando de esta manera la capacidad protectora del recubrimiento.

Los valores de velocidad de corrosión para recubrimientos analizados a 45°C se encuentran consignados en la Tabla 26; para esta temperatura el acero N80 presento un valor promedio de 100.68mpy, por lo que se pudo establecer que el recubrimiento disminuye la velocidad de corrosión en dos órdenes de magnitud.

Tabla 26 Velocidad de corrosión temperatura 45°C

Tamaño Partícula	Velocidad	Velocidad de Corrosión
(mm)	(rpm)	(mpy)
0,05	250	0,986
0,05	1250	1,096
0,05	2000	1,490
0,1	250	1,252
0,1	1250	1,570
0,1	2000	1,833
0,15	250	0,818

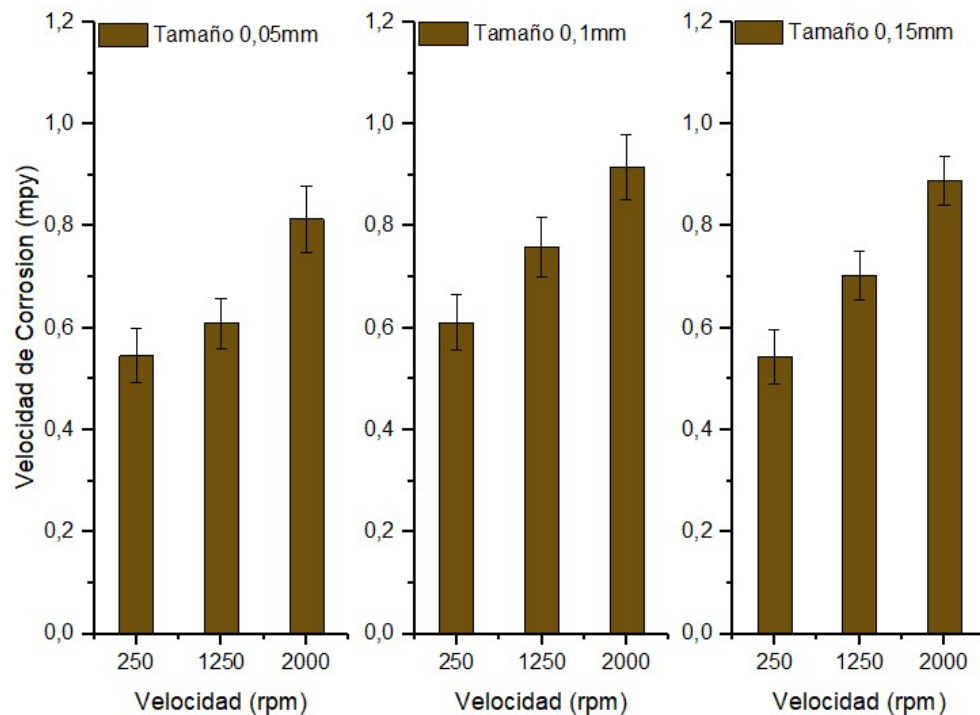
0,15	1250	1,444
0,15	2000	1,887

Fuente: Autor

- Efecto de la velocidad del flujo: Para las temperaturas trabajadas y el tamaño de partículas de la arena sílice empleada en el electrolito, se puede observar que a medida que se presenta un aumento en la velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio, se produce un incremento en la velocidad de corrosión de las muestras. Este efecto varía en función del tamaño de las partículas presentes en el electrolito, siendo más evidente para partículas de mayor tamaño (0,1 y 0,15 mm) que para electrolitos con tamaño de partículas entre 0,05 y 0,1mm, donde el incremento presentado es menor entre velocidades bajas e intermedias, lo cual puede ser debido al aumento en la energía cinética de las partículas para mayores velocidades de arrastre del fluido al impactar sobre la superficie del recubrimiento a una mayor velocidad.

La Figura 92 presenta el comportamiento de esta variable para electrolitos a 25°C, donde se aprecia que la condición más desfavorable se produce para una velocidad de 2000rpm con tamaño de partículas de 0,1mm, mientras que los menores valores de velocidad de corrosión se presentan para velocidades de 250rpm y tamaños de partículas de 0,05 y 0,15, siendo este último tamaño el que produce el mínimo valor del parámetro.

Figura 92 Velocidad de corrosión en función del tamaño de la partícula T 25°C

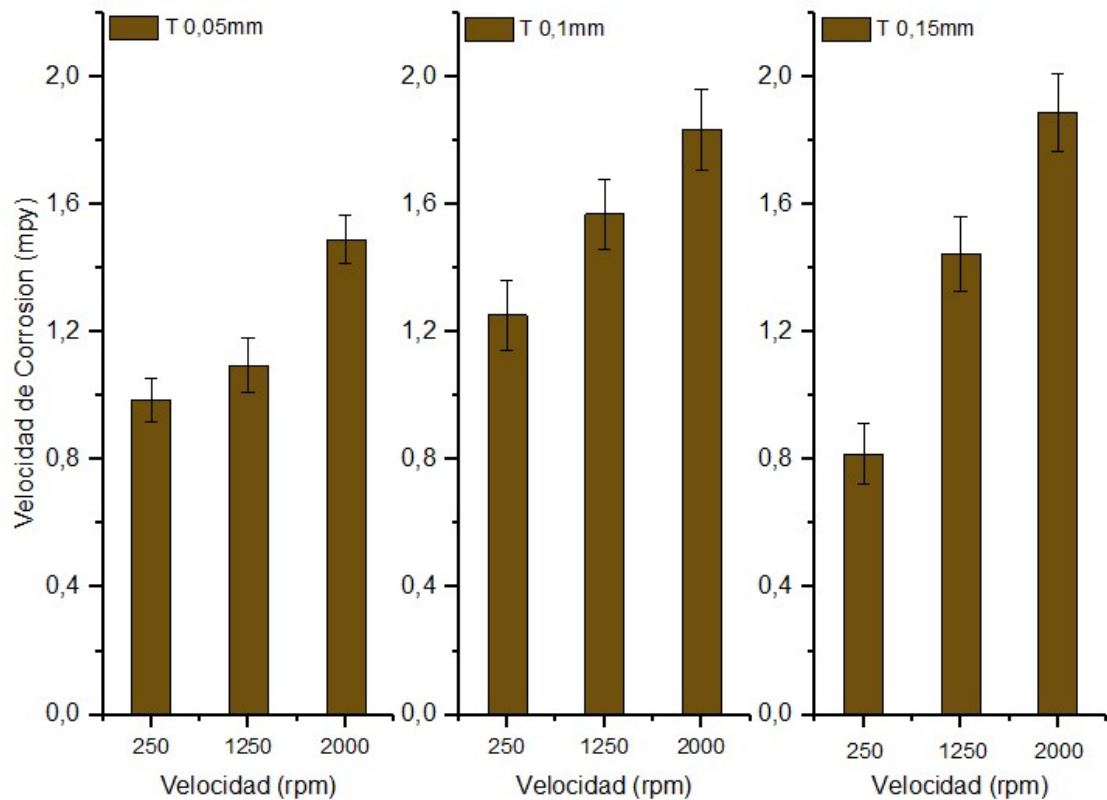


Fuente: Autor

La Figura 93 presenta el comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la velocidad para probetas sometidas a electrolitos a una temperatura de 45°C, donde nuevamente se evidencia que existe una relación directamente proporcional entre las velocidades de rotación del sistema y la de corrosión.

Para temperaturas a 45°C los menores valores de velocidad de corrosión nuevamente se presentan para velocidades de 250rpm, con un valor mínimo para sistemas con partículas de 0,15mm.

Figura 93 Velocidad de corrosión en función del tamaño de la partícula T 45°C



Fuente: Autor

Los comportamientos encontrados para las dos temperaturas muestran el efecto de la morfología de las partículas sobre el recubrimiento, donde las partículas de mayor tamaño presentan bordes menos cizallantes, así mismo, se presenta una relación entre el tamaño de las partículas y la velocidad de rotación, donde a velocidades muy bajas no es posible arrastrar hacia el recubrimiento partículas de mayor tamaño.

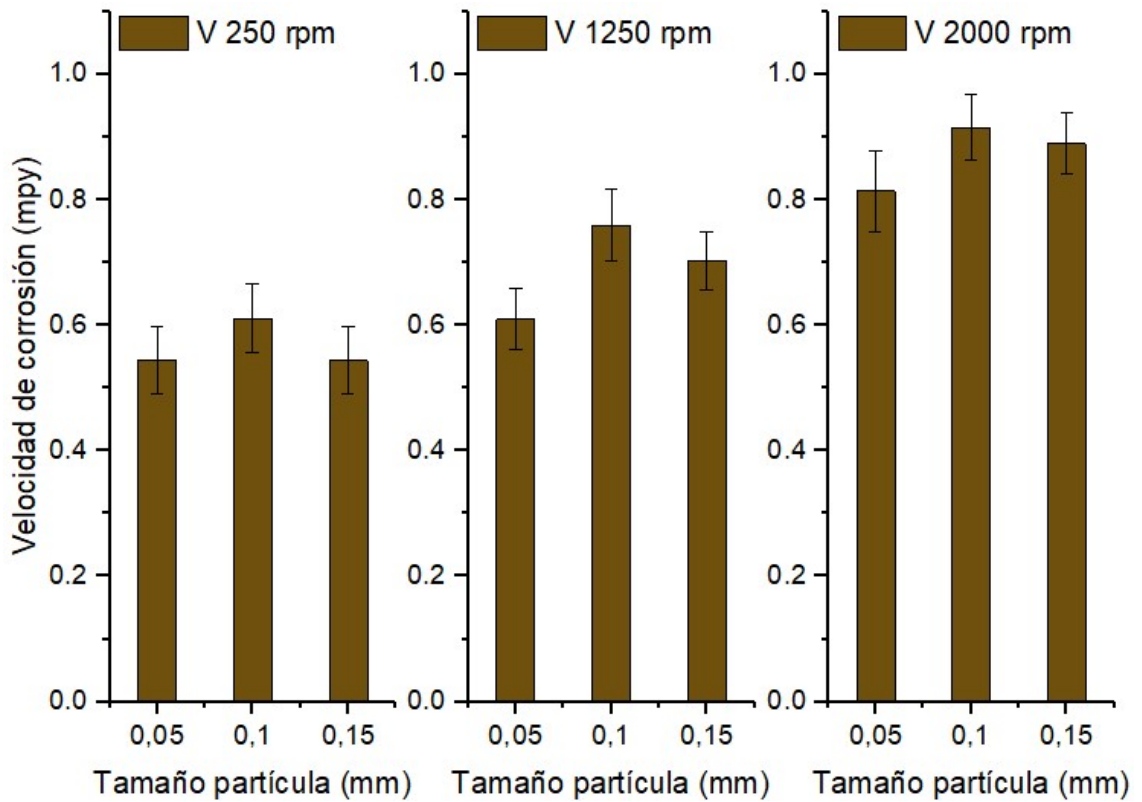
- Efecto del tamaño de las partículas: Tal como se presentó para la corriente de corrosión, el efecto del tamaño de las partículas en los valores de la velocidad de corrosión es significativo para partículas de tamaño pequeño y medio (0,05 y 0,1mm), cuyo aumento de diámetro produce un incremento en

los valores de velocidad de corrosión encontrados, mientras que para partículas de mayor tamaño (0,15mm), no se presenta una relación significativa entre este y la velocidad de corrosión encontrada. Este comportamiento se repite para todas las velocidades de rotación empleadas en las pruebas realizadas y para las dos temperaturas de electrolito seleccionadas.

En la Figura 94 se presenta el comportamiento de esta variable para un electrolito con temperatura de 25°C, donde se puede apreciar que para una velocidad de 250rpm y tamaño de partículas de 0,15mm, se observa la menor velocidad de corrosión para el sistema estudiado, lo cual está relacionado con la imposibilidad del fluido de arrastrar partículas de mayor tamaño a la velocidad del fluido, mientras que para sistemas con velocidades de rotación de 1250 y 2000rpm y partículas de área sílice de 0,05mm adicionadas al electrolito, se presentan los menores valores para la velocidad de corrosión.

Lo anterior indica que para sistemas con una mayor velocidad de rotación se presenta un mayor arrastre de partículas de mayor tamaño hacia el electrodo de trabajo, produciendo mayor desgaste del recubrimiento y aumentando de esta manera la velocidad de corrosión de la película de CrSiN.

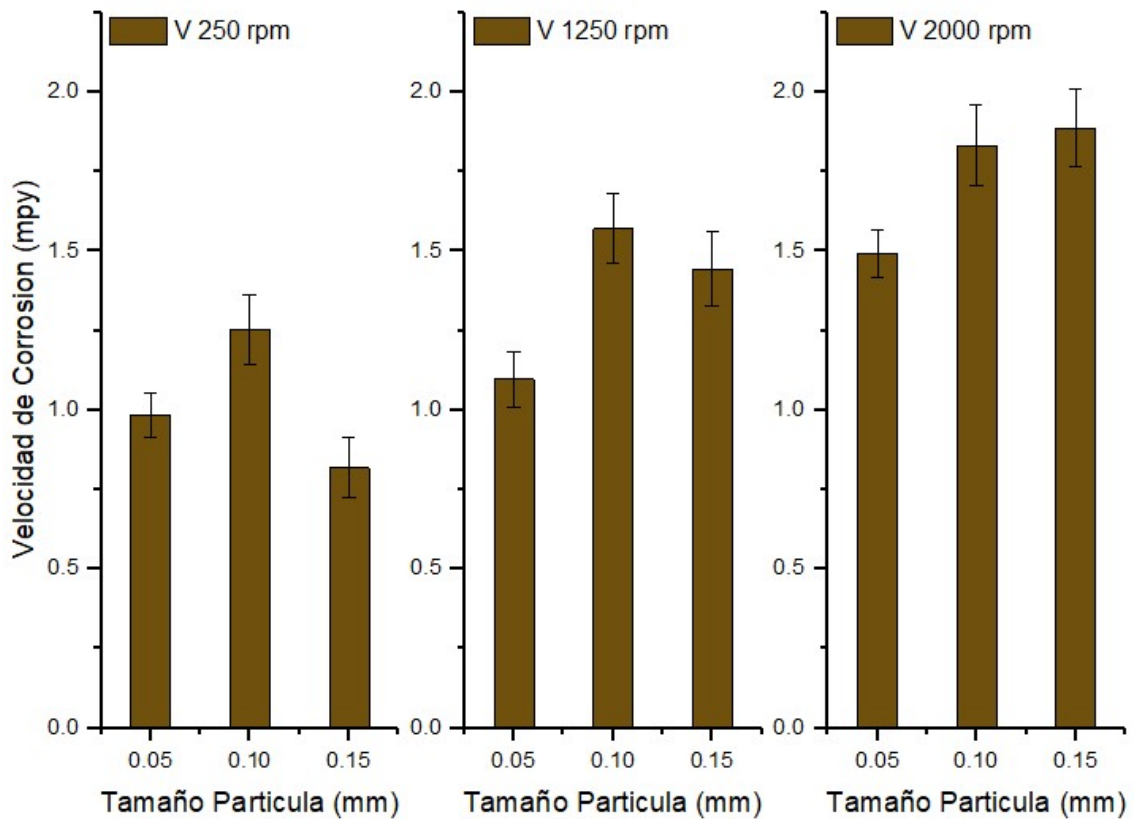
Figura 94 Velocidad de corrosión en función de la velocidad T 25°C



Fuente: Autor

Para un electrolito con una temperatura de 45°C se observa el mismo comportamiento descrito para 25°C, encontrando, para la combinación de velocidad de rotación (250 rpm) y tamaño de partículas (0,15mm), la menor velocidad de corrosión del sistema indicando nuevamente que la capacidad de arrastre de material para esta velocidad, se encuentra limitada por el peso de las partículas presentes en el recubrimiento; para mayores velocidades de rotación se puede observar que el flujo cuenta con la capacidad de suspender y arrastrar hacia el electrodo de trabajo mayor cantidad de partículas de mayor peso. Este comportamiento se observa en la Figura 95.

Figura 95 Velocidad de corrosión en función de la velocidad T 45°C



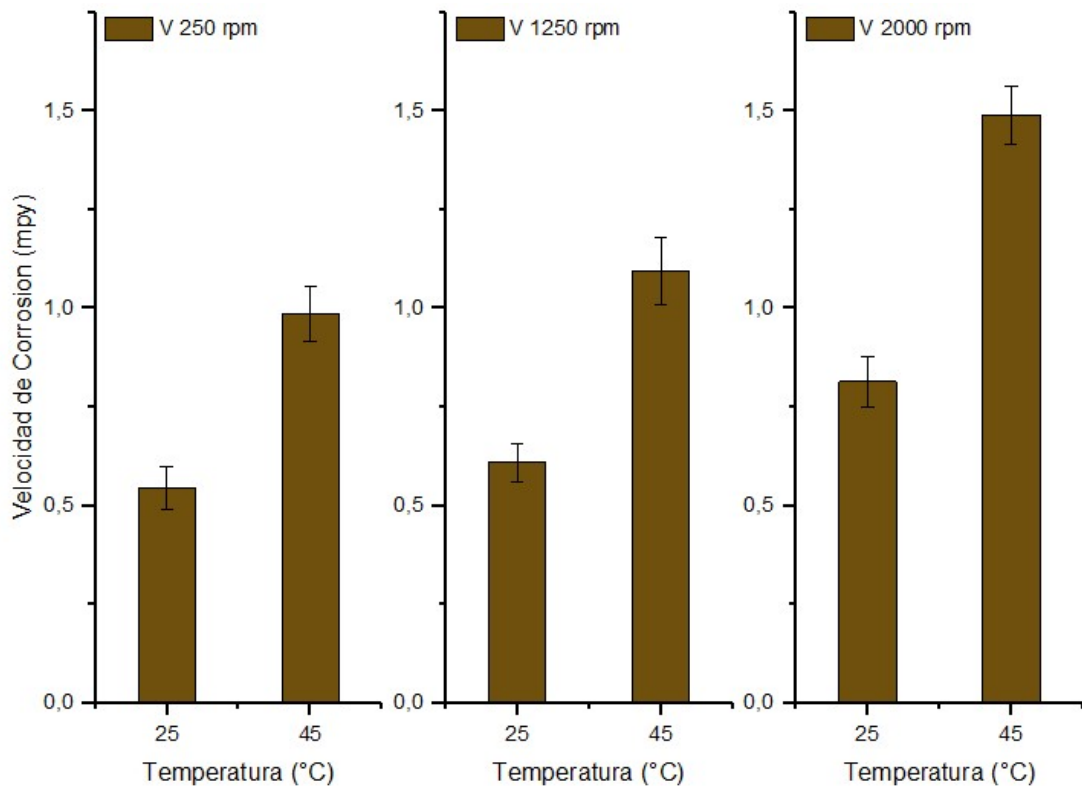
Fuente: Autor

Del análisis de las gráficas se puede concluir que, si bien es cierto que las mayores velocidades aumentan la velocidad de corrosión, la máxima velocidad seleccionada no cuenta con la suficiente capacidad de arrastre para transportar con altas velocidades las partículas de 0,15mm. Cuando se trabaja a una temperatura de 45°C y velocidad de 2000rpm, se observa que la velocidad de corrosión para sistemas con partículas de 0,15mm supera la encontrada para sistemas con tamaños de material particulado de 0,10mm, lo cual puede ser debido al aumento del efecto corrosivo producido por el incremento de la temperatura.

- Efecto de la temperatura: La temperatura afecta los valores de la velocidad de corrosión encontrados para el recubrimiento de CrSiN sometido a un flujo agresivo de agua, arena sílice y NaCl, ya que el aumento de esa variable implica un incremento en la velocidad de corrosión del recubrimiento, debido fundamentalmente al aumento de la cinética de las reacciones de oxido reducción. El comportamiento descrito anteriormente se repite para todos los electrolitos, con diferentes tamaños de partículas de sílice empleados en la presente investigación.

La Figura 96 presenta el comportamiento de la velocidad de corrosión para un sistema con un electrolito con tamaño de partícula de 0,05mm, velocidades de rotación de 250, 1250 y 2000 rpm y temperaturas de 25 y 45°C, donde claramente se aprecia el aumento en la velocidad de corrosión con la temperatura, cuya variación aumenta con el aumento de la velocidad de rotación del sistema desde 0,44, para velocidades de 250rpm, hasta 0,68mpy para velocidad de rotación de 2000rpm.

Figura 96 Velocidad de corrosión en función de la temperatura para sistemas con partículas de 0,05mm

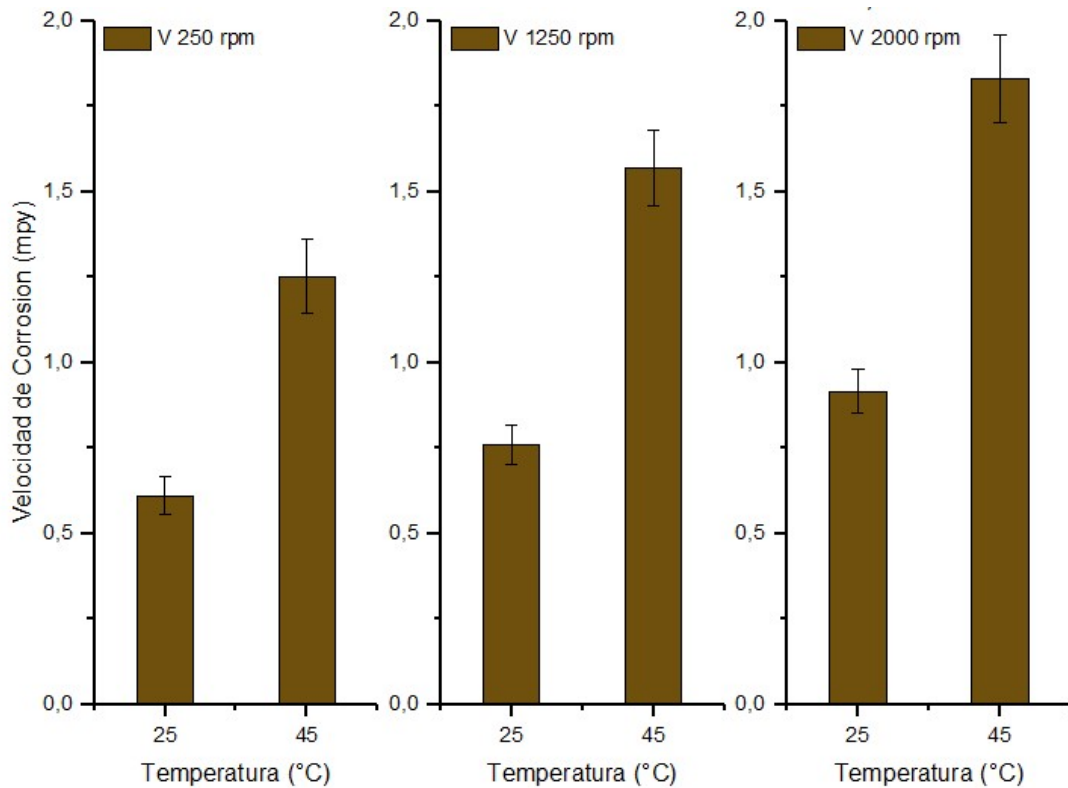


Fuente: Autor

El comportamiento del sistema para una combinación de variables de tamaño de partículas de 0,1mm, velocidades de 250, 1250 y 2000rpm y temperaturas

de 25 y 45°C, se presenta en la Figura 97, donde nuevamente el incremento en la temperatura del sistema afecta de manera directa la velocidad de corrosión encontrada, sin embargo, para este caso, las diferencias encontradas para este parámetro en función de la temperatura, aumentan en mayor medida que para el sistema con tamaño de partículas de 0,05mm, encontrando variaciones de 0,64mpy para 250rpm hasta 0,92mpy para 2000rpm.

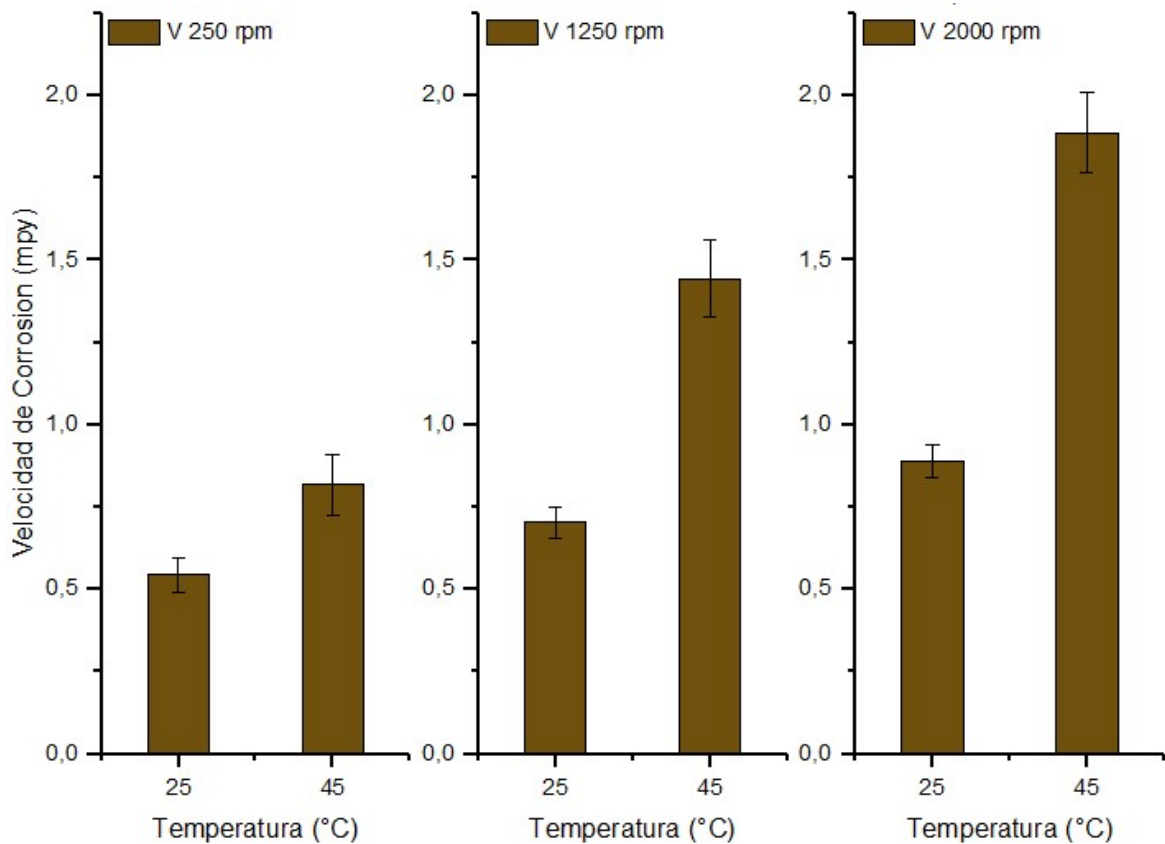
Figura 97 Velocidad de corrosión en función de la temperatura para sistemas con partículas de 0,1mm



Fuente: Autor

Las mayores diferencias encontradas para la velocidad de corrosión debido al aumento en la temperatura del sistema, se producen para tamaños de partículas de 0,15mm que van desde 0,27mpy, para velocidad de rotación de 250rpm, hasta 1,08mpy para velocidades de 2000rpm, diferencias que pueden ser observadas en la Figura 98.

Figura 98 Velocidad de corrosión en función de la temperatura con partículas de 0,15mm



Fuente: Autor

Al relacionar el tamaño promedio de partículas presentes en el electrolito y la velocidad de rotación del sistema e independientemente de la temperatura empleada, se puede observar que para partículas de 0,05mm, el incremento en la velocidad de corrosión del sistema es mayor para velocidades de rotación entre 250 y 1250rpm. Para las mismas condiciones con tamaño de partículas de 0,1mm, se presenta una variación muy similar de la velocidad de corrosión para los dos intervalos de velocidad empleados, mientras que para partículas de tamaño promedio de 0,15mm, la variación para la velocidad de corrosión del sistema presenta una leve disminución para el intervalo de velocidades entre 1250 y 2000, lo cual refleja la dificultad que presenta el flujo a bajas velocidades para transportar partículas de peso representativo.

Como se pudo observar, la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la velocidad de rotación del sistema, lo cual puede ser debido al desgaste del recubrimiento por los esfuerzos de corte producidos por el fluido, así como por el impacto de las partículas de arena sílice presente en el electrolito, causando fenómenos de rayado y abrasión o arrastre del recubrimiento, produciendo zonas

de sustrato descubiertas (API N80), lo que permite que exista un contacto del acero con el electrolito y por lo tanto se genere un intercambio iónico entre las áreas desprotegidas por la ausencia del recubrimiento.

Los productos generados en el proceso (óxidos) van quedando adheridos a la superficie del metal, generando una película protectora en la superficie, proceso que disminuye el área de contacto y por consiguiente las velocidades de corrosión; sin embargo, al aumentar la velocidad del flujo se produce un aumento en la velocidad de corte, desprendiendo de las probetas los productos de corrosión generados; lo anterior, sumado al desgaste de la película de CrSiN, facilita el transporte de masa aumentando tanto la densidad como la velocidad de corrosión (Peña et al., 2007).

La relación directa presentada entre el tamaño de partículas y la velocidad de corrosión del sistema, para partículas iguales o menores a 0,1mm, puede ser debida al aumento en la energía cinética de las partículas que impactan la superficie del recubrimiento, producido por el incremento en el tamaño de las mismas (Machuca et al., 2010), la desaparición de esta relación para partículas de tamaño promedio de 0,15mm puede explicarse por: el cambio de morfología de las partículas de mayor tamaño, en las que se evidencia una disminución de puntas y filos con respecto a partículas de menor tamaño, por la disminución de la energía de impacto por la fragmentación de las partículas de mayor tamaño (Stack et al., 2004), o por la imposibilidad que pueden llegar a tener ciertas velocidades de flujo de arrastrar partículas de mayor peso (Peña et al., 2007).

Según se observó, se produce un incremento en la velocidad de corrosión y en la corriente de corrosión con el aumento de la temperatura del sistema, lo cual puede ser debido a que al elevar la temperatura se generan reacciones de óxido reducción con una cinética mayor, permitiendo que estas reacciones se produzcan con una mayor frecuencia, provocando una transferencia de carga en periodos de tiempo más cortos y acelerando el proceso de deterioro del material, otra posible causa es que el incremento de la temperatura produce un aumento en la difusividad de la solución así como una disminución de la viscosidad propiciando de esta manera el aumento en la velocidad de corrosión (Heitz, 1996), (Estupiñán Duran et al., 2015).

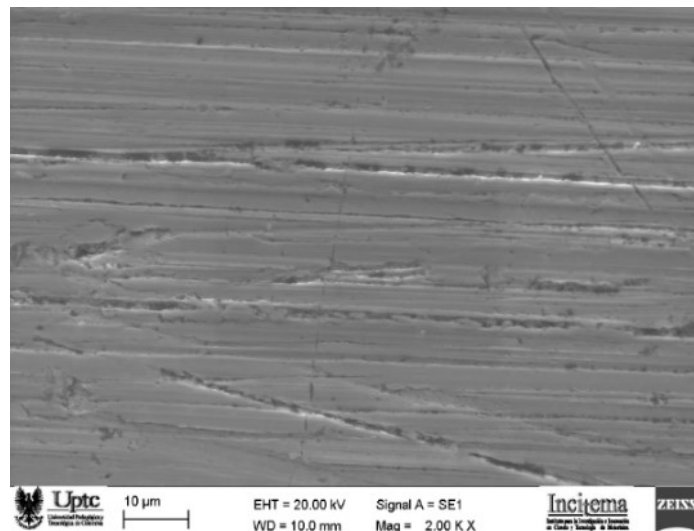
El recubrimiento CrSiN tiene una alta eficiencia contra la corrosión, fenómeno que está influenciado principalmente por la temperatura y la velocidad de rotación del sistema, el aumento en el valor de estas variables produce una tendencia hacia valores más altos de la densidad de corriente límite, lo cual produce un aumento en la pérdida de masa del sustrato, debido a los mecanismos de erosión-corrosión generados por la presencia de flujos agresivos con contenidos de cloruros y material particulado.

El tamaño del material particulado influye en los procesos de desgaste y corrosión del recubrimiento, pero depende de la velocidad de rotación del sistema, ya que como se pudo observar, a medida que se incrementa el valor de la velocidad del sistema, aumenta el deterioro del material para electrolitos con material particulado de mayor tamaño.

Análisis imágenes SEM: De la observación de las imágenes generadas con el microscopio electrónico de barrido se puede concluir que se presentan marcas de impactos y rayaduras sobre el recubrimiento producidas por la presencia de sílice dentro del electrolito y el proceso de rotación del electrodo de trabajo, este comportamiento se repite para electrolitos con diferentes tamaños de partículas de arena sílice y se incrementa al aumentar la velocidad de rotación del sistema.

En la Figura 99 se presenta la imagen SEM del recubrimiento de CrSiN luego de ser sometido a la técnica de electrodo cilindro rotatorio a una temperatura de 25°C a una velocidad de 1250rpm y tamaño de partículas de 0,1mm, donde se aprecia el desgaste producido sobre el recubrimiento caracterizado por rayaduras y sectores con arrastre de material.

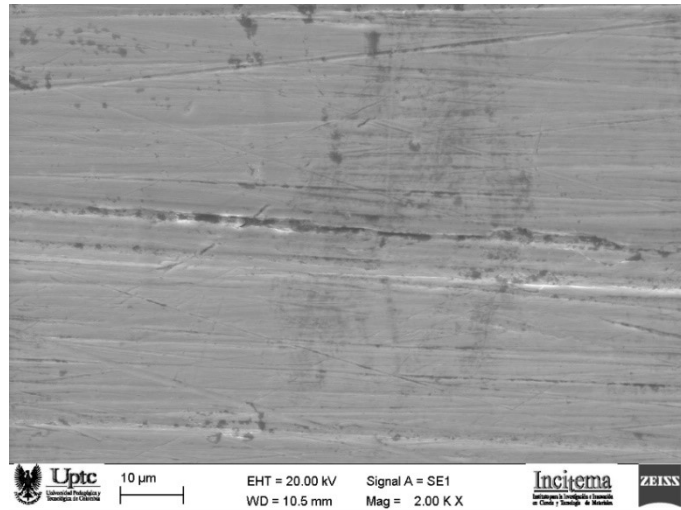
Figura 99 Imagen SEM velocidad 1250rpm tamaño de partículas 0,1mm



Fuente: Autor

El estado del recubrimiento en CrSiN luego de ser sometido a la técnica electrodo cilindro rotatorio con una velocidad de rotación de 1250rpm y tamaño de partículas de 0.15mm puede ser observado en la Figura 100, donde se aprecia rayaduras sobre su superficie. Sin embargo, de manera general se puede apreciar que se encuentra menos deteriorado que el presentado para las mismas condiciones de velocidad y temperatura, pero tamaño de partícula de 0.1mm.

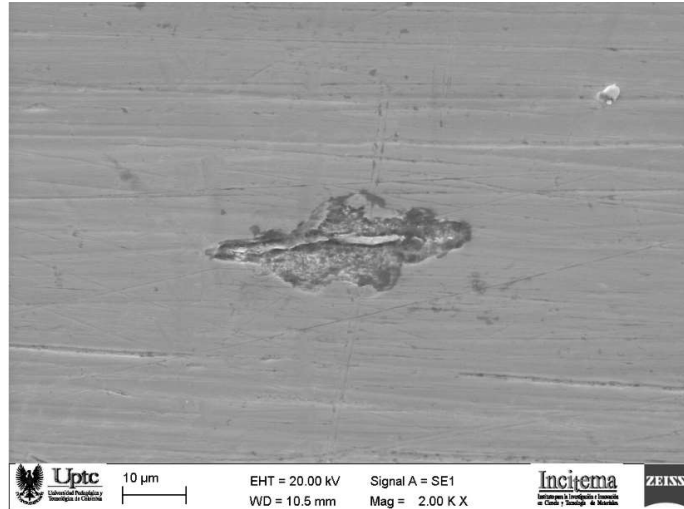
Figura 100 Imagen SEM velocidad 1250 tamaño de partículas 0,15mm



Fuente: Autor

El impacto de las partículas 0.15mm de tamaño a altas velocidades pueden llegar a producir daños puntales en el recubrimiento, dejando al acero en contacto directo con el electrolito, tal como se presenta en la Figura 101.

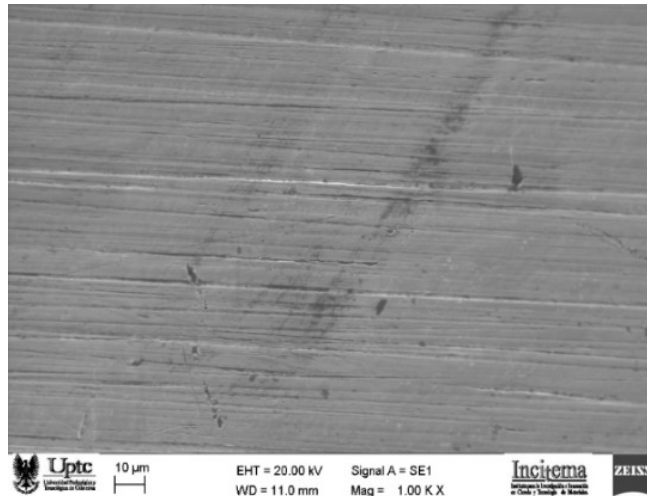
Figura 101 Imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0.15mm



Fuente: Autor

Las probetas analizadas con una temperatura de electrolito de 25°C, velocidad de 2000rpm y tamaño de partículas de 0.15mm presentan deterioro en la superficie del recubrimiento caracterizadas principalmente por rayaduras y zonas de arranque de material, tal como se observa en Figura 102.

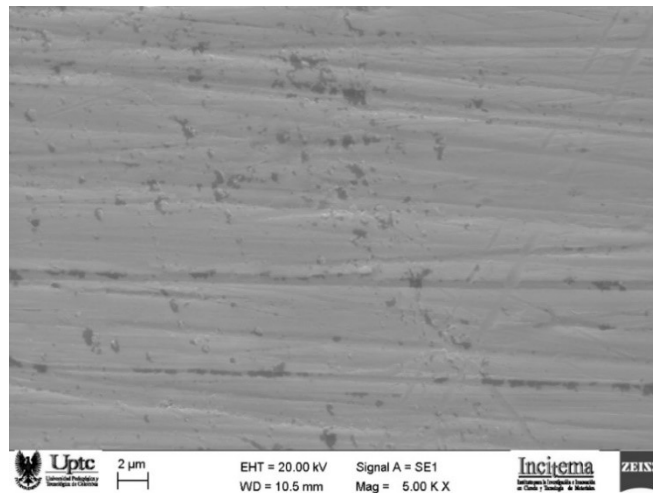
Figura 102 Imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0.15mm



Fuente: Autor

En la Figura 103 se presenta en detalle el estado del recubrimiento para tamaño de partículas de 0.15mm, donde se aprecian las zonas sin recubrimiento.

Figura 103 Detalle imagen SEM velocidad 2000rpm tamaño de partículas 0,15mm



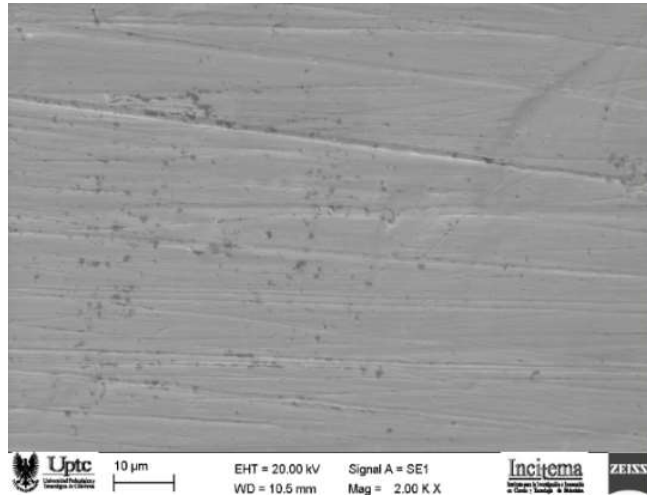
Fuente: Autor

Las zonas sin recubrimiento y los daños puntuales causados por las partículas de mayor tamaño a altas velocidades, sumado al aumento en la fuerza de fricción entre el fluido y el recubrimiento son las causas del aumento de la velocidad de corrosión para combinaciones de altas velocidades y mayores tamaños de partículas.

En la Figura 104 se presenta el estado del recubrimiento para una velocidad de 250rpm y tamaño de partículas de 0.1mm, se observan principalmente rayaduras sobre el recubrimiento, no se observaron fuertes impactos puntuales debido a la

poca energía cinética de las partículas de arena al impactar la superficie de la probeta.

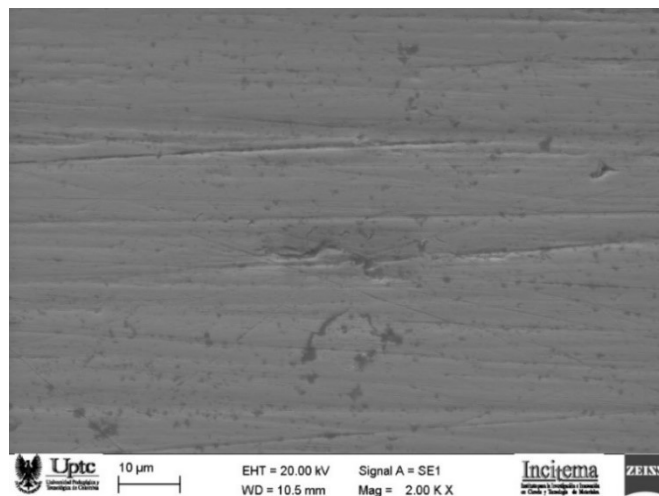
Figura 104 Imagen SEM velocidad 250rpm tamaño 0.10mm a 25°C



Fuente: Autor

Al comparar la figura anterior con el estado del recubrimiento para probetas a las mismas condiciones de tamaño de partícula y velocidad de rotación, pero a temperatura de 45°C, se puede observar que con esta última temperatura se vuelven a presentar rayaduras sobre el CrSiN, así como zonas generalizadas sin recubrimiento, mayores que para recubrimientos trabajados a 25°C.

Figura 105 Imagen SEM velocidad 250rpm tamaño 0.10mm a 45°C

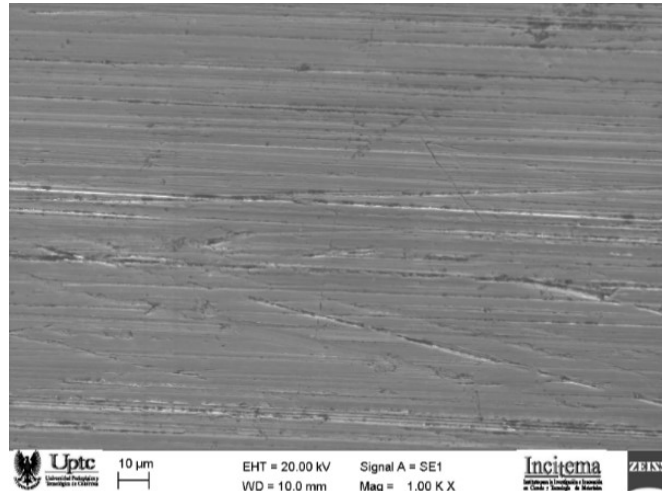


Fuente: Autor

La Figura 106 presenta los efectos causados sobre el CrSiN sometido a una velocidad de 2000rpm, tamaño de partículas de 0.15mm y temperatura de 25°C,

donde se aprecian rayaduras y zonas de arranque de material, donde queda expuesto el acero N80 y se produce el intercambio iónico entre este y el electrolito.

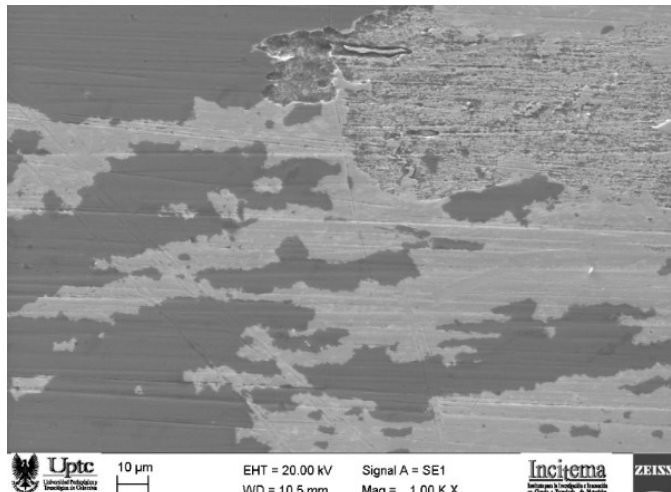
Figura 106 Imagen SEM con temperatura de 25°C velocidad de 2000rpm y tamaño de partículas de 0.15mm



Fuente: Autor

En la Figura 107 se observa, como al someter el recubrimiento a las mismas condiciones de velocidad y tamaño de partículas de la figura anterior, pero con temperatura de 45°C, el deterioro del recubrimiento es mayor, lo que demuestra las causas del alto valor de la velocidad de corrosión para estas condiciones de trabajo.

Figura 107 Imagen SEM a 45°C velocidad de 2000rpm y tamaño de partículas de 0.15mm



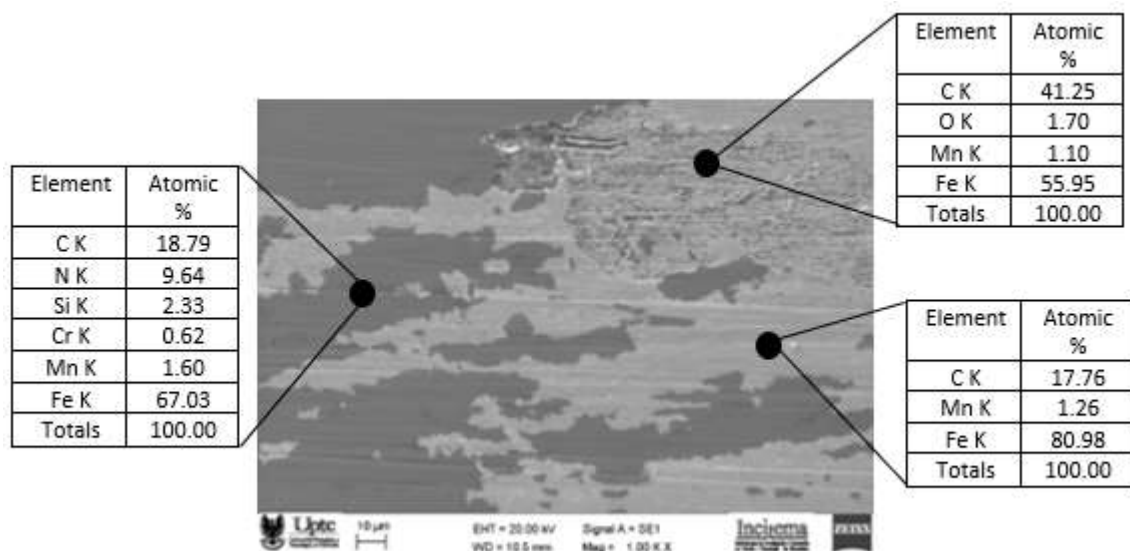
Fuente: Autor

Al realizar una comparación visual entre las probetas sometidas a diferentes temperaturas (25 y 45°C), es posible establecer que las probetas sometidas a un

ambiente con electrolito a una temperatura de 45°C, presentan un mayor grado de degradación del recubrimiento de CrSiN ya que aparecen marcas de impactos, rayaduras y arranque de material.

En las probetas sometidas a electrolitos a temperatura de 45 °C es posible observar tres superficies diferentes: el recubrimiento aplicado vía magnetron sputtering de CrSiN, zonas sin recubrimiento y sectores con arranque de material con procesos de oxidación que pueden ser caracterizados por óxidos de hierro (Fe₃O₄) (Estupiñán Duran et al., 2015) debido al desgaste del recubrimiento u óxidos silicio provenientes del material particulado agregado al electrolito. Estas zonas, con sus respectivas composiciones químicas pueden ser observadas en la Figura 108.

Figura 108 Composición Química Superficie Probetas



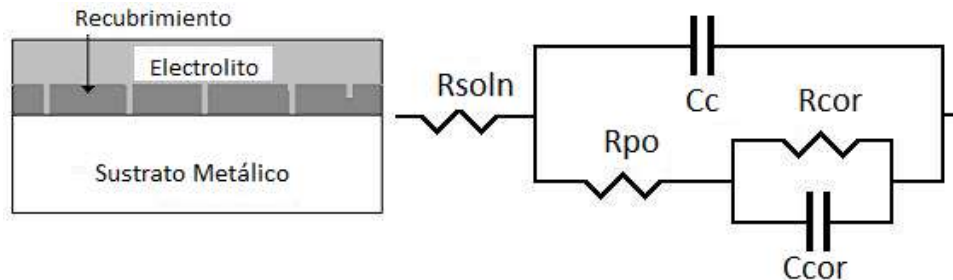
Fuente: Autor

4.4.5.3 Circuito equivalente: Teniendo en cuenta que es muy común expresar los sistemas electroquímicos en términos de circuitos equivalentes (compuestos principalmente por inductores, resistores y capacitores), se empleó el software Gamry Echem analyst para realizar una modelación de los diagramas de Bode y Nyquist, obtenidos para las diferentes probetas sometidas a erosión – corrosión, por medio de las técnicas equipo Pin on Disc y Electrodo de Cilindro Rotatorio, encontrando que estos se ajustan a un circuito equivalente tipo read2cpe, que es utilizado y ajustado a interfaces electrolito – electrodo recubierto (Hong et al., 2007), (Morales, Mariño Camargo, & Olaya Flórez, 2010), el cual puede ser observado en la Figura 109.

En este circuito Rsoln representa la resistencia del electrolito, debido al comportamiento Óhmico de la migración de iones, Cc representa el efecto capacitivo del recubrimiento aislante, Rpo indica la resistencia de poro debido a imperfecciones del recubrimiento, Rcor representa la resistencia de polarización o

resistencia a la transferencia de carga de la interface sustrato - recubrimiento y C_{cor} la capacitancia de la doble capa eléctrica, los dos últimos representan la interface formada por el electrolito que entra en contacto con el metal (Hong et al., 2007), (Morales et al., 2010).

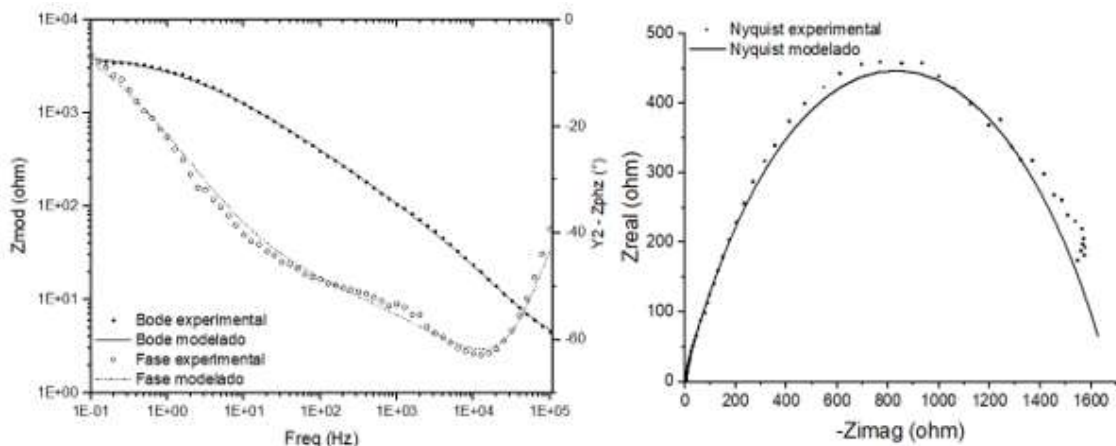
Figura 109 Circuito equivalente



Fuente: Tomado y adaptado de (Morales et al., 2010).

En la Figura 110 se presentan los resultados de las modelaciones realizadas para los diagramas de bode y Nyquist, resultantes de las pruebas de electrodo cilindro rotatorio, donde se aprecia el alto grado de correlación de los datos modelados por el circuito equivalente seleccionado y los resultados obtenidos de manera experimental. Este comportamiento se observó para la totalidad de los diagramas generados durante las pruebas desarrolladas por esta técnica.

Figura 110 Modelación circuito equivalente resultados ECR



Fuente: Autor

En la Tabla 27 y Tabla 28 se tabulan los valores encontrados para las probetas trabajadas por medio de la técnica Electrodo Cilindro Rotatorio para 25 y 45°C respectivamente, donde R_{po} se relaciona directamente con la resistencia a la penetración de agua y iones hasta el acero N80 a través de los poros del recubrimiento, R_{cor} representa la resistencia de la velocidad de reacción entre el agua saturada o los iones y la superficie del sustrato debido a la presencia del

recubrimiento, estando estas dos variables asociadas a la resistencia a la corrosión de los recubrimientos (Hong et al., 2007).

Como se puede observar para las dos temperaturas empleadas, se presenta un comportamiento inversamente proporcional entre el Rcor y la velocidad de rotación del sistema, en el cual se evidencia que hay una disminución en el Rcor a la vez que se aumentan las revoluciones, debido a que se puede presentar mayor arrastre de recubrimiento causado por el incremento en la energía cinética de las partículas material particulado que impactan sobre la superficie de la probeta analizada. En relación con los valores obtenidos a pruebas realizadas sobre acero N80 sin recubrimiento, donde se registraron valores promedio de Rcor de 61,72 y 30.84ohmios para temperaturas de 25 y 45°C respectivamente, lo cual demuestra que al recubrir el material con CrSiN su resistencia a la corrosión incrementa, por la generación de barreras frente a condiciones que pueden causar deterioro en tuberías fabricadas con este tipo de aceros.

Tabla 27 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 25°C ECR

Vel.	Tamaño	Rsoln	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	M
rpm	mm	ohms	Ohms	ohms	S*s ^a		S*s ^a	
250	0,05	1,70E+00	7,18E+03	6,64E+01	4,08E-05	0,56	7,95E-07	1,00
1250	0,05	3,06E+00	5,76E+03	2,60E-06	9,46E-07	0,95	7,52E-05	0,42
2000	0,05	2,57E+00	1,92E+03	3,63E-04	1,66E-04	0,50	4,81E-07	1,00
250	0,10	3,13E+00	6,12E+03	5,77E-04	6,23E-05	0,70	2,68E-08	0,00
1250	0,10	8,67E-10	4,64E+03	3,81E+00	1,90E-06	0,89	1,12E-04	0,47
2000	0,10	1,24E-04	4,19E+03	5,21E+00	5,36E-06	0,83	8,16E-05	0,48
250	0,15	4,64E-06	6,14E+03	2,06E+01	1,67E-08	1,00	1,07E-04	0,48
1250	0,15	2,96E+00	5,40E+03	1,67E+01	2,53E-07	1,00	7,52E-05	0,67
2000	0,15	1,65E-01	4,39E+03	6,86E+00	2,75E-07	1,00	6,27E-05	0,55

Fuente: Autor

Al analizar los datos de Rcor para electrolitos con diferente temperatura se observa que, su valor disminuye con el aumento de esta, debido al incremento de las reacciones producidas en las áreas de acero donde se ha desprendido el recubrimiento por la acción del material particulado y el esfuerzo cortante producido por la fuerza de rozamiento generada entre el fluido y el recubrimiento.

Tabla 28 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 45°C ECR

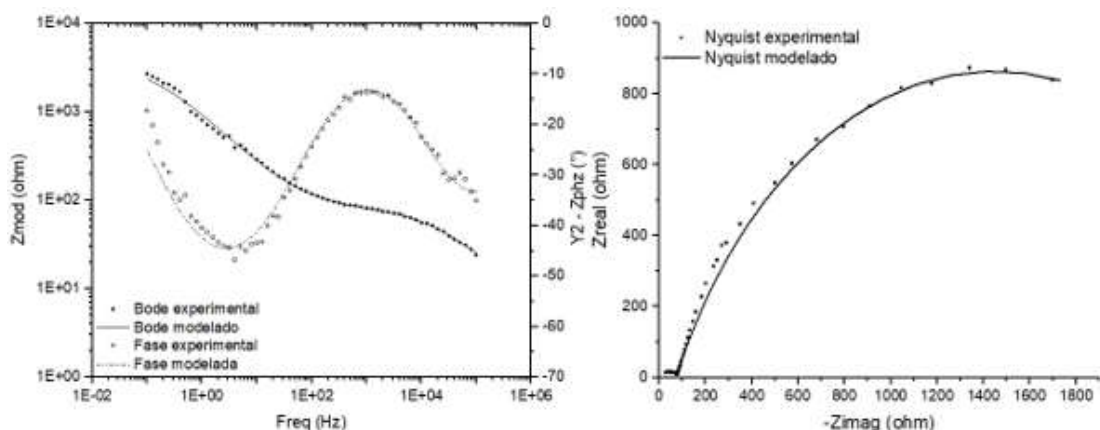
Vel.	Tamaño	Rsoln	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
rpm	mm	ohms	ohms	Ohms	S*s ^a		S*s ^a	
250	0,05	1,13E+00	2,48E+03	2,45E-01	7,68E-05	0,53	3,55E-07	1,00
1250	0,05	1,59E+00	2,31E+03	7,56E-01	3,34E-06	0,89	1,49E-04	0,45
2000	0,05	2,28E+00	1,02E+03	3,27E+01	1,10E-04	0,55	9,61E-07	0,98
250	0,10	2,74E+00	1,62E+03	5,78E+01	4,28E-05	0,61	6,95E-07	1,00

1250	0.10	1,60E+00	1,47E+03	6,49E-05	2,43E-04	0,48	6,61E-07	1,00
2000	0,10	1,43E+00	1,28E+03	2,07E+01	1,05E-04	0,54	1,60E-06	0,94
250	0,15	1,85E-12	1,97E+03	7,83E+01	9,34E-05	0,58	6,05E-06	0,82
1250	0,15	2,07E+00	1,40E+03	3,25E+01	6,24E-05	0,62	8,42E-07	1,00
2000	0,15	2,01E+00	8,85E+02	5,20E-06	7,19E-04	0,40	7,52E-07	1,00

Fuente: Autor

La Figura 111 presenta el ajuste presentado para los diagramas de Bode y Nyquist, como se puede observar el circuito equivalente seleccionado se ajusta adecuadamente a los datos encontrados de manera experimental.

Figura 111 Modelación circuito equivalente resultados Pin on Disc



Fuente: Autor

La Tabla 29 presenta los resultados de la modelación del circuito equivalente para read2cpe para los recubrimientos de CrSiN sometido a desgaste por la técnica Pin on Disc con temperaturas de 25°C, donde se aprecia que la velocidad de rotación de la probeta reduce el valor de Rcor, indicando que en este sistema a mayor velocidad de giro el pin produce un mayor desgaste sobre el recubrimiento aumentando de esta manera el área de acero expuesta al recubrimiento, así mismo, este aumento de velocidad produce un mayor retiro de los productos de corrosión debido al aumento en la frecuencia de paso del pin sobre la muestra.

Tabla 29 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 25°C POD

Vel.	Tamaño	Rsoln	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
Rpm	mm	ohms	ohms	ohms	S*s^a		S*s^a	
250	0,05	8,43E+00	3,71E+03	7,40E+01	2,99E-04	0,64	6,24E-06	0,67
400	0,05	7,16E+00	2,19E+03	3,42E+01	3,01E-04	0,60	4,44E-07	0,90
500	0,05	6,47E-02	1,50E+03	4,91E+01	3,55E-04	0,63	8,34E-06	0,66
250	0,10	4,20E+00	2,86E+03	5,14E+01	5,31E-04	0,67	1,46E-06	0,82
400	0,10	1,19E+00	2,38E+03	5,92E+01	3,40E-04	0,69	6,18E-06	0,65

500	0,10	4,72E-02	2,10E+03	6,12E+01	3,65E-04	0,71	9,29E-06	0,61
250	0,15	4,00E+00	2,99E+03	3,97E+01	8,90E-05	0,67	8,13E-07	0,87
400	0,15	8,86E+00	2,75E+03	6,59E+01	3,71E-04	0,72	6,23E-06	0,65
500	0,15	6,10E+00	1,98E+03	5,45E+01	3,17E-04	0,70	2,59E-06	0,78

Fuente: Autor

La Tabla 30 presenta los valores obtenidos para el circuito equivalente para probetas sometidas a 45°C, donde se puede observar que se presenta el mismo comportamiento registrado para los ensayos realizados a 25°C, sin embargo, al comparar los resultados entre una y otra temperatura, se evidencia que Rcor disminuye a medida que se aumenta la temperatura del sistema, debido nuevamente a que a mayor temperatura se producen mayores reacciones que favorecen el intercambio de iones entre el acero y el electrolito.

Tabla 30 Resultados Circuito Equivalente read2cpe temperatura 45°C POD

Vel.	Tamaño	Rsoln	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
rpm	mm	ohms	ohms	Ohms	S*s^a		S*s^a	
250	0,05	7,18E+00	1,98E+03	5,32E+01	2,51E-04	0,63	4,34E-06	0,65
400	0,05	8,46E+00	1,02E+03	2,16E+01	2,33E-04	0,71	5,88E-06	0,63
500	0,05	6,13E+00	9,45E+02	3,54E+01	1,73E-04	0,64	8,73E-07	0,7
250	0,10	5,40E+00	1,28E+03	5,01E+01	1,15E-04	0,74	4,22E-06	0,66
400	0,1	7,15E+00	9,48E+02	3,41E+01	9,88E-05	0,71	3,78E-07	0,71
500	0,10	8,01E+00	8,16E+02	3,08E+01	8,87E-05	0,68	9,11E-07	0,72
250	0,15	4,53E+00	9,32E+02	4,32E+01	1,85E-04	0,7	2,24E-06	0,7
400	0,15	9,01E+00	9,01E+02	3,10E+01	1,02E-04	0,72	8,41E-07	0,68
500	0,15	4,56E+00	8,42E+02	2,98E+01	9,45E-05	0,73	8,13E-07	0,72

Fuente: Autor

Finalmente, se observa que la resistencia a la polarización es función principalmente de los valores de Rcor, los cuales disminuyen a medida que aumentan la velocidad de rotación del sistema y la temperatura del electrolito, variables que pueden ser consideradas como las que presentan mayor incidencia en la cinética de la corrosión de los sistemas estudiados.

5 ANÁLISIS HIDRODINÁMICO DEL SISTEMA

Este análisis se desarrolló con el fin de conocer los principales aspectos hidráulicos generados al aplicar la técnica electrodo cilindro rotatorio sobre una probeta de acero sometida a un flujo agresivo compuesto por un fluido con adición de NaCl y material particulado de diferentes tamaños rotando a diferentes velocidades y con diferentes temperaturas, permitiendo la aplicación de técnicas hidrodinámicas en el análisis del comportamiento de materiales sometidos a la acción de flujos agresivos, aspecto de gran importancia debido a la implementación de la técnica de Dinámica de Fluidos Computacional sobre geometrías y condiciones hidrodinámicas no analizadas anteriormente.

5.1 MODELACIÓN HIDRÁULICA ELECTRODO CILINDRO ROTATORIO

A continuación, se presenta la metodología empleada para realizar la simulación hidrodinámica del sistema electrodo cilindro rotatorio, manteniendo los parámetros definidos en los procesos experimentales descritos en los capítulos anteriores. El diseño estructural se realizó en FreeCad; la simulación de hidráulica de flujo computacional fue realizada con el software OpenFoam, el cual desarrolla la simulación por medio de volúmenes finitos aplicados a un vaso de precipitado utilizado en las mediciones electroquímicas realizada.

La simulación hidráulica considera dos fluidos: agua con cloruro de sodio al 0.1% y el otro corresponde a una mezcla de arena granular con agua y cloruro de sodio (0,1%), los cuales están sometidos a agitación constante producida por un eje ubicado en la parte central de la estructura con una velocidad rotacional que simula el flujo en conductos cerrados. La simulación se realizó con variación de los valores del tamaño del grano de arena, de la velocidad del eje (velocidad de rotación) y de la temperatura del fluido, teniendo en cuenta los valores utilizados experimentalmente.

Finalmente, la parte gráfica fue desarrollada por medio de ParaView. La Figura 112 presenta los principales componentes del sistema en estudio, donde se observa el fluido, el material particulado, el vaso y el eje de rotación giratorio.

Las principales características para tener en cuenta durante el procedimiento de simulación son las siguientes:

Dimensiones físicas:

- Probeta: Diámetro: 12,15mm
 Altura: 9,1mm
- Diámetro del vaso: 7cm
- Altura total del agua: 6,5cm
- Altura de los sedimentos: 1cm
- Distancia entre los sedimentos y la base de eje de rotación: 0,5cm
- Distancia entre a base del eje y la probeta: 2,2cm

Variabilidad del sistema:

- Velocidad de giro (rpm): 250
1250
2000
- Tamaño de material particulado (mm): 0,05
0,1
0,15
- Temperatura del fluido(°C): 25
45

Figura 112 Vista general sistema Electrodo Cilindro Rotatorio



Fuente: Autor

5.1.1 Materiales: Teniendo en cuenta que el ámbito de estudio resulta ser un poli fluido, fue necesario definir las fases presentes dentro del sistema (primaria y secundaria), así como los elementos de interacción, los cuales fueron distribuidos de la siguiente manera:

5.1.1.1 Fase primaria:

- Agua líquida 45°:
Densidad: 990.22Kg/m³
Viscosidad: 0.001003
Constante térmica de referencia: 298
Volumen real: 0.00024228994 m³
- Agua líquida 25°:
Densidad: 997.13Kg/m³
Viscosidad: 0,000596
Constante térmica de referencia: 298
Volumen real: 3.8289385 m³

5.1.1.2 Fase secundaria:

- Arena: Densidad 1550Kg/m³

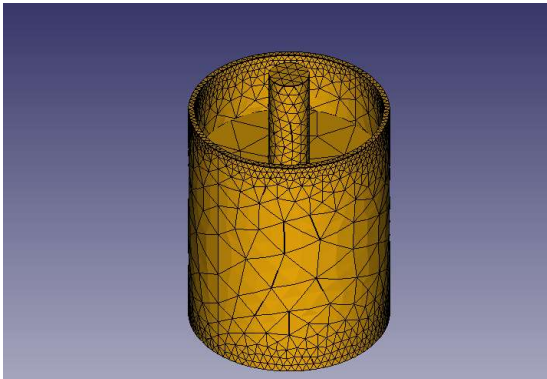
5.1.1.3 Elementos de interacción

- Vidrio Densidad 2500Kg/m³
- Acero Densidad 8030Kg/m³

5.1.2 Parámetros empleados en la simulación: El procedimiento empleado se basa en la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales de Navier-Stokes expuestas en el capítulo 2 numeral 2.7, teniendo en cuenta las siguientes características fundamentales:

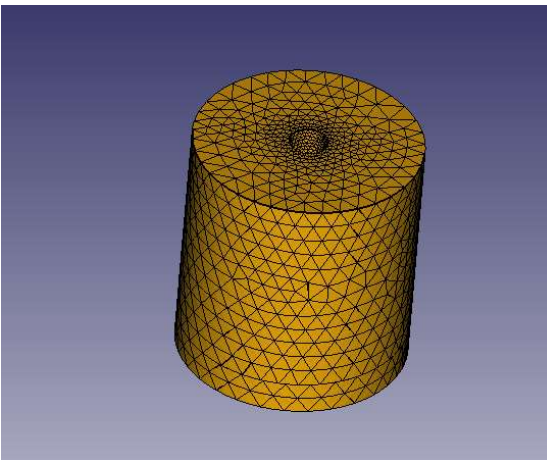
5.1.2.1 Discretización espacial: Consiste básicamente en establecer el mallado del problema que se va a solucionar; se definió tanto para las fronteras del sistema como para el dominio del flujo en estudio. Teniendo en cuenta la complejidad del sistema fue necesario implementar una malla tipo triangular no estructurada, cuya distribución y volúmenes de control pueden ser observado en la Figura 113 para las fronteras definidas para el sistema y en la Figura 114 para el poli fluido.

Figura 113 Resultado mallado estructura más fluido



Fuente: Autor

Figura 114 Mallado polifluido



Fuente: Autor

En la Tabla 31 se pueden observar los principales aspectos tenidos en cuenta en la discretización espacial, la cual fue obtenida y detallada para cada una de las fases y elementos de interacción presentes en la simulación.

Tabla 31 Resultados y parámetros discretización espacial

Superficie	Eje	Vaso	Agua	Arena
Tamaño máximo	1.0	1.0	1.0	1.0
Tipo de orden	Segundo orden	Segundo orden	Segundo orden	Segundo orden
Refinamiento	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado
Optimización	Si	Si	Si	Si
Nodos	1916	13017	363	467
Cuerpos	47	390	29	45
Caras	670	4446	132	174

Fuente: Autor

5.1.2.2 Discretización Temporal: Teniendo en cuenta que el comportamiento experimental del sistema presenta una fase estática seguida de una rotación a una velocidad establecida, la cual produce un desplazamiento de las partículas sólidas presentes en el fluido que tienden en un tiempo específico a estabilizarse, se decidió realizar esta discretización empleando el método implícito definido en la sección 2.7.3, ya que este permite el cálculo de sistemas permanentes y no permanentes, trabajando adecuadamente cuando el sistema se encuentre en equilibrio.

5.1.2.3 Discretización de las ecuaciones: Con el fin de lograr una solución de las ecuaciones de Navier-Stokes, se emplearon las formas algebraicas de momento y continuidad presentadas en la sección 2.7.3.

5.1.2.4 Cálculo del flujo turbulento: En función de la complejidad del modelo desarrollado, definida tanto por su discretización espacial como por el tipo de fluido a modelar, se realizó la modelación aplicando un modelo tipo RANS, teniendo en cuenta que la generación de otro tipo de modelo implica costos computacionales demasiado altos.

El modelo de turbulencia seleccionado fue el $k - \varepsilon$ realizable, teniendo en cuenta que este permite simulaciones de flujos giratorios curvilíneos, lo cual se ajusta adecuadamente a las trayectorias presentadas por las moléculas del flujo trabajado. Puesto que no se conocen valores iniciales, para el inicio de la modelación se definieron condiciones de frontera de las variables k y ε a partir de las siguientes relaciones empíricas usadas ampliamente (Villamizar, 2014):

$$k = \frac{3}{2}(U \times T_i)^2 \quad T_i = 0,16xRe^{-1/8} \quad 138$$

$$\epsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{l} \quad l = 0,07L \quad 139$$

Siendo T_i la intensidad turbulenta, U la velocidad media, l la escala de longitud turbulenta y L una longitud característica del sistema.

La solución de las ecuaciones RANS y del modelo de turbulencia seleccionados se realizó empleando la metodología de volúmenes finitos, mientras que para el acople presión – velocidad se adoptó el algoritmo SIMPLE.

El esquema numérico de resolución y discretización espacial, se basó en el acople de todos los modelos funciones y algoritmos necesarios para llevar a cabo la simulación; para realizar dicho acople fue necesario aplicar los algoritmos de presión-velocidad descritos en el numeral 2.7, aplicado sobre las ecuaciones definidas y el modelo de turbulencia seleccionado para el cálculo del flujo turbulento. En la Tabla 32 se pueden apreciar los modelos numéricos de turbulencia y discretización espacial empleados en la simulación realizada.

Tabla 32 Modelo de turbulencia y esquemas numéricos empleados

Simulación	Modelo de turbulencia	Parámetro de discretización espacial	Esquema numérico	Grado de refinamiento y discretización en mallado
Malla refinada de primer orden	k-ε realizable	Gradiente de mallado	Basado en celdas triangulares	Refinada
		Energía cinética de turbulencia	Upwind de segundo orden	
		Rata de disipación por turbulencia	Upwind de primer orden	
		Momento	Upwind de segundo orden	
		Volumen fraccional	Upwind de primer orden	

Fuente: Autor

5.1.3 Impulso fluido solido: Las variables implementadas en el conjunto de ecuaciones utilizadas, están basadas en el conjunto de interacciones usadas en los modelos de discretización y de los modelos de colisión particulado.

Para la discretización en modelos de fase se empleó como fase secundaria el material inerte particulado tipo SiO₂ como elemento discreto de colisión, dicho compuesto es usado en el modelo de colisión particulado por medio de interacciones de fase continua con esquema de selección implícito, en ese mismo se usa el modelo de erosión de las partículas, dicho modelo requiere que la discretización espacial sea adaptable, cuando la fase secundaria se acopla a la fase primaria, es decir, cuando interaccionan las dos fases se realiza el cálculo de los valores en las caras de los límites de pared

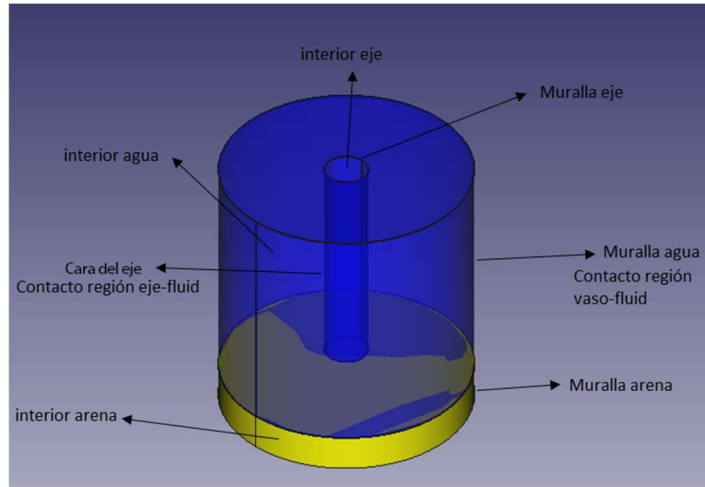
5.1.4 Modelo de colisión particular: Al utilizar el modelo de colisión particulado es necesario incluir el efecto de las partículas en las cantidades turbulentas, las cuales están en un ambiente húmedo, condición que puede llegar a generar turbulencias, por lo tanto, se requiere definir las siguientes variables con el fin de asegurar el adecuado comportamiento de la simulación (Amsden, O'Rourke, & Butler, 1989), (Faeth, 1986), (Owczarek & Blazej, 2003).

- Condiciones de mallado: adaptable
- Velocidad máxima de partícula: 100km/s
- Condiciones de límite de pared: si
- Tipo de partícula: esférica
- Angulo de interacción en la fricción 30°
- Límite de embalaje de fricción 0.61
- Límite de embalaje 0.63

5.1.5 Funciones de barrera estándar y condiciones de frontera: El desarrollo de la simulación requiere el establecimiento de condiciones de frontera, las cuales se definen como los límites del dominio computacional, tanto para el modelo en si, como para las fases y los elementos de interacción presentes en la geometría establecida. Para este caso, los límites del modelo pueden ser definidos por el vaso que contiene el fluido y el eje de rotación central del sistema (elementos de interacción del modelo), los cuales contienen a las fases primarias y secundarias (agua a diferentes temperaturas y arena respectivamente) empleadas.

Entre los límites y las fases se generan zonas de contacto definidas como murallas, en las que se produce la interacción entre regiones, las cuales pueden ser dependientes o independientes, por lo cual es necesario establecer la muralla que genera la interacción entre sistemas (cara del eje) y permite simular matemáticamente el comportamiento turbulento del flujo. La Figura 115 permite observar el dominio computacional del modelo, así como la distribución de fases y murallas del mismo.

Figura 115 Fases y murallas presentes en la simulación



Fuente: Autor

Las interacciones presentes en el modelo se deben fundamentalmente a la rotación del eje central de equipo, la cual produce el movimiento turbulento del poli fluido, generando la relación entre las murallas, las que pueden ser dependientes o estacionarias en función del papel que juega dentro de la simulación. Estas relaciones pueden ser observadas en la Tabla 33, donde las murallas con movimiento, corresponden al eje central del equipo; las murallas estacionarias se definen para las paredes del vaso que contiene el fluido y las murallas con movimiento dependiente se refiere a aquellas que presentan movimiento, pero generado por la muralla con movimiento rotacional.

Tabla 33 Relaciones entre fases

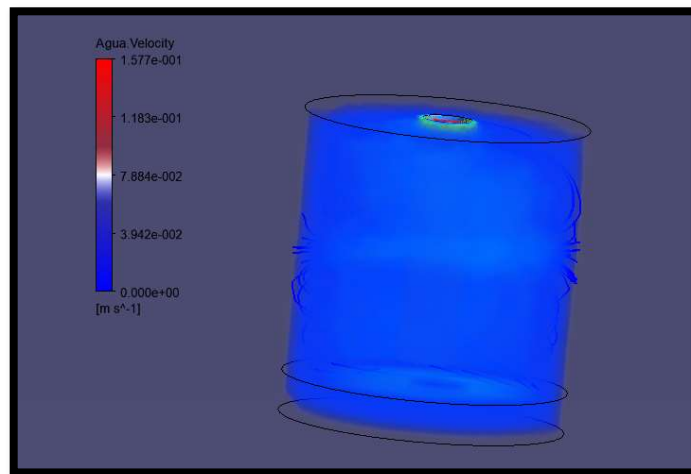
Zona	Fase	Tipo	Movimiento de muralla	Tipo de movimiento de muralla
Cara del eje	Elemento de interacción	Muralla	Si	Rotacional
Contacto región eje-fluido	Elemento de interacción	interfaz	Dependiente	-----
Contacto región vaso-fluido	Elemento de interacción	interfaz	Estacionaria	-----
Interior eje	Elemento de interacción	Interior	Si	Rotacional
Interior agua	Fase primaria	Interior	Dependiente	-----

Interior arena	Fase secundaria	Interior	Dependiente	-----
Muralla eje	Elemento de interacción	Muralla	Dependiente	-----
Muralla vaso	Elemento de interacción	Muralla	Estacionaria	-----
Muralla arena	Fase secundaria	Muralla	Dependiente	----
Muralla agua	Fase primaria	Muralla	Dependiente	----

Fuente: Autor

5.1.6 Resultados obtenidos: El análisis se basa en los resultados obtenidos para la velocidad de las partículas en el eje de rotación, así como en el volumen másico obtenido sobre la probeta de acero recubierta con CrSiN, teniendo en cuenta en primer lugar que la velocidad de la fase agua coincide con la velocidad de rotación del eje central del equipo, garantizando de esta manera el modelo empleado en la simulación. La simulación del poli fluido puede ser observada en la Figura 116, donde se evidencia de manera gráfica, que la velocidad en cercanías del eje de rotación muestra valores en rojo, correspondientes al orden de magnitud definido para el eje, y presenta una disminución a medida que se aleja del mismo, este comportamiento se repite para todas las combinaciones de velocidad, temperatura y tamaño de partículas.

Figura 116 Movimiento del poli fluido a 250 rpm para partículas de 0.05mm a 25°C de temperatura

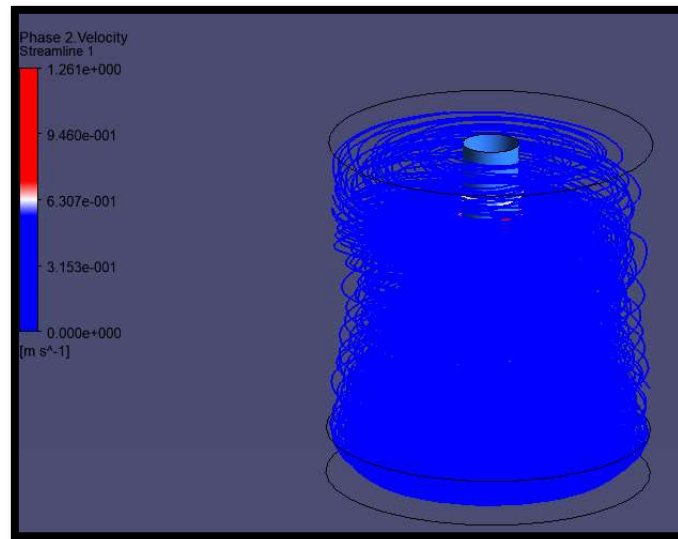


Fuente: Autor

Teniendo en cuenta la modelación por fases, para todas las configuraciones de velocidad, tamaño de partículas y temperatura del electrolito, se determinaron las trayectorias de las partículas de arena presentes en el electrolito, sobre las cuales

se realizó el análisis de velocidad, así como la cuantificación del volumen másico de material particulado en contacto con la probeta que se analiza, estas trayectorias pueden ser observadas en la Figura 117.

Figura 117 Trayectorias material particulado a 2000 rpm, partículas de 0.05 mm y 25°C de temperatura.



Fuente: Autor

5.1.6.1 Velocidad del material particulado: Se determinó la velocidad del material particulado para las diferentes velocidades de rotación, tamaño de partículas y temperaturas de electrolito empleadas en los ensayos realizados, cuyos resultados pueden ser observados en la Tabla 34, donde se puede concluir que para la totalidad de los casos, la velocidad promedio del material arrastrado es menor que la velocidad del flujo, debido fundamentalmente al peso de las partículas de arena. Así mismo, aun cuando el aumento en la temperatura del electrolito produce un cambio en las propiedades físicas del mismo, esto no se representa de manera significativa en la velocidad de las partículas de arena presentes en el electrolito.

Tabla 34 Resultados simulación - Velocidad de partículas

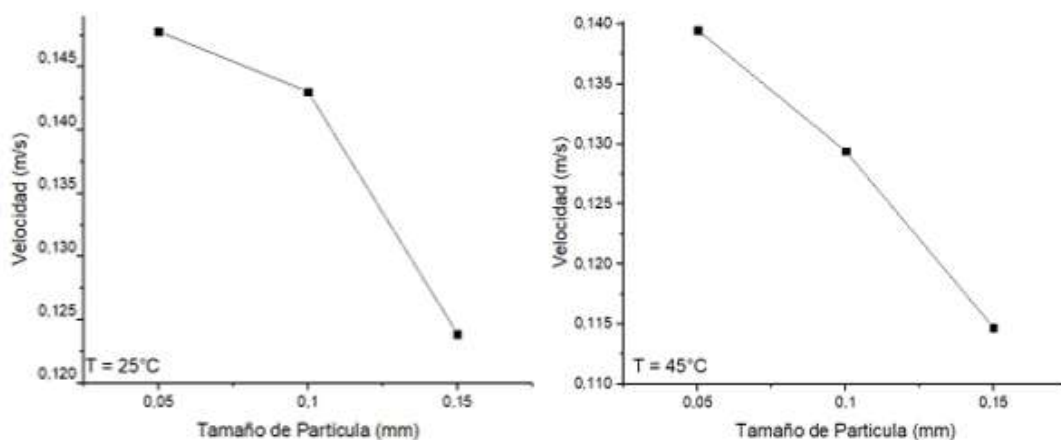
Velocidad de Rotación (rpm)	Velocidad Lineal (m/s)	Tamaño de Partícula (mm)	Temperatura °C	Velocidad Partículas de Arena (m/s)
250	0,17	0,05	25	0,1386
		0,1		0,1403
		0,15		0,1379
1250	0,84	0,05		0,6814
		0,1		0,7132

		0,15		0,6833
2000	1,35	0,05	45	1,1082
		0,1		1,1522
		0,15		1,1370
		0,05		0,1395
250	0,17	0,1		0,1401
		0,15		0,1392
		0,05		0,6896
1250	0,84	0,1		0,7237
		0,15		0,7215
		0,05		1,0886
2000	1,35	0,1		1,1517
		0,15		1,1516
		0,05		

Fuente: Autor

La velocidad de arrastre de las partículas se ve afectada directamente por su tamaño y por la velocidad de rotación del sistema, para electrolitos sometidos a una velocidad de rotación de 250 rpm, se observa que a medida que se produce un aumento en el tamaño de las partículas (y por ende del peso de las mismas), se presenta una disminución en la velocidad de las partículas, indicando que el peso de las mismas hace que se dificulte su transporte dentro del fluido, comportamiento que se repite independientemente de la temperatura del sistema, tal como se puede observar en la Figura 118, lo anterior indica que la energía de las partículas disminuye con el tamaño de las mismas, siendo coherente con los valores experimentales encontrados para la velocidad de corrosión.

Figura 118 Velocidad de las partículas en función de su tamaño $V = 250$ rpm

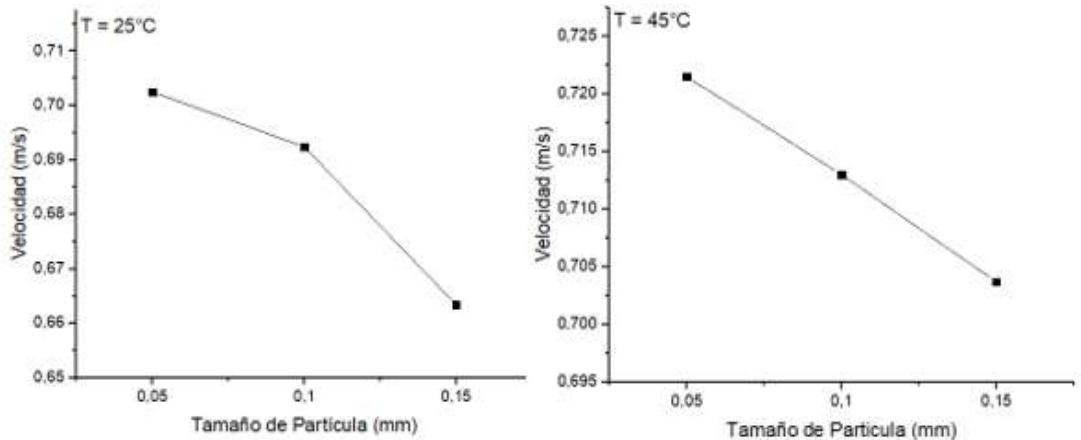


Fuente: Autor

Para sistemas con velocidades de rotación de 1250 rpm, se presenta el mismo comportamiento que para la menor velocidad estudiada, pero la pendiente de la

gráfica indica que el fluido presenta mayor capacidad para arrastrar partículas de mayor tamaño, sin embargo, aún se presentan menores velocidades para las partículas de mayor peso. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 119.

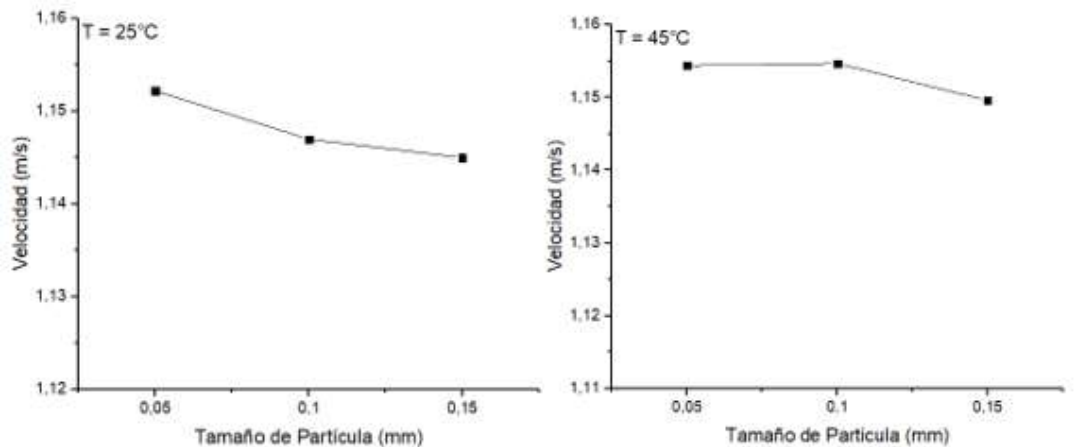
Figura 119 Velocidad de las partículas en función de su tamaño $V = 1250 \text{ rpm}$



Fuente: Autor

Finalmente, en la Figura 120 se puede observar que para sistemas con velocidad de rotación de 2000 rpm , la velocidad del fluido cuenta con mayor fuerza de arrastre de partículas, ya que, la diferencia de velocidad entre las partículas de mayor diámetro con las más pequeñas se reduce significativamente, presentando pendientes en las gráficas muy bajas; lo cual indica que la fuerza de arrastre del fluido presenta una influencia más significativa que para los casos anteriores, lo cual implica mayor energía de las partículas de tamaño medio y grande que impactan las paredes de las probetas analizadas.

Figura 120 Velocidad de las partículas en función de su tamaño $V = 2000 \text{ rpm}$



Fuente: Autor

Como se puede observar, sin importar la temperatura del fluido, la velocidad de la partícula se vio afectada directamente por su tamaño, reduciendo su velocidad en los tamaños de partícula con mayor diámetro; lo anterior se puede explicar por el peso específico del material siendo mayor en los granos con mayor área superficial los cuales necesitarían más energía en el fluido para hacerlas mover a mayor velocidad. Este fenómeno se presenta con mayor intensidad en los flujos a baja velocidad, los cuales son los que presentan menores valores de energía cinética.

La caracterización de la velocidad del material particulado descrito anteriormente se relaciona con el comportamiento de la velocidad de corrosión encontrado para las probetas de acero N80 con recubrimiento de CrSiN, donde se observa que las probetas sometidas a electrolitos con adición de partículas de mayor tamaño no presentan las mayores velocidades de corrosión, principalmente para sistemas a 250 y 1250rpm.

Para altas velocidades de rotación la velocidad de corrosión obtenida para probetas sometidas a fluidos con mayor tamaño de partículas aumenta hasta alcanzar valores muy parecidos a aquellas con fluidos con electrolitos con partículas de tamaño medio, lo cual es consecuente con el comportamiento hidrodinámico del sistema.

5.1.6.2 Volumen fraccional: Se define como la relación entre el volumen de una sustancia de masa constitutiva de una mezcla y la masa total de la mezcla. En este caso se tomó como sustancia la masa del material particulado mientras que la mezcla corresponde al fluido (electrolito) modelado. El cálculo del volumen fraccional se realizó sobre las paredes de la probeta de acero con recubrimiento de CrSiN, con el fin de establecer el impacto de la velocidad del fluido y del tamaño de las partículas sobre la cantidad de partículas sólidas que alcanzan las paredes de la probeta bajo estudio

En la Tabla 35 se pueden observar los resultados del cálculo del volumen fraccional, donde se aprecia que el incremento del tamaño de las partículas, para una velocidad de rotación constante, implica una disminución de la masa de material particulado que alcanza las paredes de las probetas de acero, lo cual significa que la fuerza de arrastre del fluido no es la suficiente como para transportar todo el material particulado presente en el fluido.

Tabla 35 Volumen Fraccional

Velocidad de Rotacion (rpm)	Tamaño de Partícula (mm)	Temperatura °C	Volumen Fraccional
250	0,05	25	0,464
	0,1		0,452
	0,15		0,424
1250	0,05		0,472
	0,1		0,452

	0,15		0,435
2000	0,05		0,476
	0,1		0,470
	0,15		0,449
	0,05	45	0,417
0,1	0,378		
0,15	0,348		
0,05	0,473		
1250	0,1		0,446
	0,15		0,424
	0,05		0,478
2000	0,1		0,466
	0,15		0,435

Fuente: Autor

Así mismo, al analizar el volumen fraccional para tamaños de partículas constante con velocidad de rotación constante, se encuentra que para las dos temperaturas de fluido analizadas, el aumento en la velocidad de rotación produce un incremento en el volumen fraccional del material particulado empleado.

Se aprecia que el aumento en la temperatura del fluido produce una disminución en la cantidad de material particulado que puede ser transportado por el fluido hacia las paredes de las probetas de acero presentes en el eje central del equipo, mientras que el incremento en el tamaño de las partículas es inversamente proporcional con el volumen fraccional encontrado, presentando en todos los casos un menor valor para tamaños de partículas de 0.15mm, este comportamiento ratifica los resultados encontrados de manera experimental para la velocidad de corrosión del CrSiN mediante la técnica de electrodo cilindro rotatorio.

5.1.7 Correlaciones Velocidad de corrosión: Con los resultados obtenidos se emplearon modelos de regresión lineal múltiple con tres regresores en función de la velocidad y tamaño del material particulado y la temperatura del fluido y con cuatro regresores, donde además de las variables mencionadas anteriormente se tiene en cuenta el volumen fraccional del material particulado, con el fin de establecer expresiones matemáticas que permitan la proyección de la velocidad de corrosión para tuberías en acero N80 con recubrimientos en CrSiN sometidos a un flujo agresivo con agua, NaCl (1%), material particulado (arena con diferentes tamaños) y temperaturas entre 25 y 45°C.

5.1.7.1 Modelo de regresión lineal múltiple con 3 regresores: Los valores de entrada pueden ser observados en la Tabla 36.

Tabla 36 Valores de entrada modelo de 3 regresores

Velocidad Material Particulado (m/s)	Tamaño Material Particulado (mm)	Temperatura del Fluido °C
0,1386	0,05	25
0,6814	0,05	25
1,1082	0,05	25
0,1403	0,1	25
0,7132	0,1	25
1,1522	0,1	25
0,1379	0,15	25
0,6833	0,15	25
1,137	0,15	25
0,1395	0,05	45
0,6896	0,05	45
1,0886	0,05	45
0,1401	0,1	45
0,7237	0,1	45
1,1517	0,1	45
0,1392	0,15	45
0,7215	0,15	45
1,1516	0,15	45

Fuente: Autor

Con el procedimiento matricial realizado, se obtiene un vector de coeficientes de regresión definido en la Tabla 37, a partir de los cuales, es posible definir una expresión matemática para el cálculo de la velocidad de corrosión.

Tabla 37 Coeficientes de regresión modelo de 3 regresores

B	-0,5699	B0
	0,5179	B1
	1,1341	B2
	0,0331	B3

Fuente: Autor

La expresión matemática encontrada puede ser definida como:

$$V_C = -0.5699 + 0.5179 * V_p + 1.1341 * t + 0.0331 * T \quad 140$$

Donde:

V_c = Velocidad de corrosión (mpy)
 V_p = Velocidad material particulado (m/s)
 t = Tamaño material particulado (mm)
 T = Temperatura del fluido ($^{\circ}\text{C}$)

Los límites de aplicación de la ecuación corresponden a los valores máximos y mínimos para cada una de las variables empleadas en la presente investigación (velocidad, tamaño de las partículas y temperatura del electrolito).

Velocidad: 0.1379 – 1.1522 m/s

Temperatura 25 – 45 $^{\circ}\text{C}$

Tamaño material particulado: 0.05 – 0.15mm

La Tabla 38 presenta los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión tanto de manera experimental como por medio de la expresión matemática encontrada y definida anteriormente.

Tabla 38 Resultados velocidad de corrosión modelo 3 regresores

Velocidad Material Particulado (m/s)	Tamaño Material Particulado (mm)	Temperatura del Fluido $^{\circ}\text{C}$	Velocidad de Corrosión Experimental (mpy)	Velocidad de Corrosión Modelada (mpy)
0,1386	0,05	25	0,545	0,386
0,6814	0,05	25	0,609	0,667
1,1082	0,05	25	0,814	0,888
0,1403	0,1	25	0,611	0,444
0,7132	0,1	25	0,760	0,740
1,1522	0,1	25	0,915	0,968
0,1379	0,15	25	0,544	0,499
0,6833	0,15	25	0,703	0,782
1,137	0,15	25	0,889	1,017
0,1395	0,05	45	0,986	1,048
0,6896	0,05	45	1,096	1,333
1,0886	0,05	45	1,490	1,540
0,1401	0,1	45	1,252	1,105
0,7237	0,1	45	1,570	1,408
1,1517	0,1	45	1,833	1,629
0,1392	0,15	45	0,818	1,162
0,7215	0,15	45	1,444	1,463
1,1516	0,15	45	1,887	1,686

Fuente: Autor

Al determinar el coeficiente de correlación cruzada entre los valores experimentales y los obtenidos por medio de la expresión matemática encontrada, se obtiene un

valor de 0.94, tal como se puede observar en la Tabla 39, mientras que el coeficiente de determinación R^2 presenta un valor de 0.88.

Tabla 39 Correlación cruzada 3 regresores

	REYNOLDS	EXPERIMENTAL	REGRESION
REYNOLDS	1		
EXPERIMENTAL	0,83947856	1	
REGRESION	0,81865411	0,935979557	1

Los valores de los coeficientes de correlación y de determinación indican que los resultados obtenidos por medio de la expresión matemática encontrada, presentan un muy buen ajuste con los datos experimentales encontrados.

5.1.7.2 Modelo con regresión lineal múltiple con 4 regresores: Como se mencionó anteriormente, este modelo incluye el volumen fraccional definido en la modelación hidrodinámica del sistema. Los valores de entrada del modelo se presentan en la Tabla 40.

Tabla 40 Valores de entrada modelo con 4 regresores

Velocidad Material Particulado (m/s)	Tamaño Material Particulado (mm)	Temperatura del Fluido °C	Volumen Fraccional
0,1386	0,05	25	0,464
0,6814	0,05	25	0,472
1,1082	0,05	25	0,476
0,1403	0,1	25	0,452
0,7132	0,1	25	0,452
1,1522	0,1	25	0,470
0,1379	0,15	25	0,424
0,6833	0,15	25	0,435
1,137	0,15	25	0,449
0,1395	0,05	45	0,417
0,6896	0,05	45	0,473
1,0886	0,05	45	0,478
0,1401	0,1	45	0,378
0,7237	0,1	45	0,446
1,1517	0,1	45	0,466
0,1392	0,15	45	0,348
0,7215	0,15	45	0,424
1,1516	0,15	45	0,435

Fuente: Autor

Valores de coeficientes de regresión obtenidos pueden ser observados en la Tabla 41

Tabla 41 Coeficientes de regresión modelo de 4 regresores

B	-2,599	B0
	0,314	B1
	2,963	B2
	0,038	B3
	4,064	B4

Fuente: Autor

Definiendo la siguiente expresión matemática:

$$V_c = -2.599 + 0.314 * V_p + 2.963 * t + 0.038 * T + 4.064 * VF \quad 141$$

Donde VF corresponde al volumen fraccional determinado.

Los límites de aplicación del modelo corresponden a los mismos definidos para el modelo con 3 regresores para las variables tenidas en cuenta en la investigación: temperatura del fluido, la velocidad de rotación y tamaño del material particulado, así mismo, los valores del volumen fraccional deben corresponder a los encontrados para sistemas con los mismos valores de entrada de las variables definidas anteriormente. Los resultados de la expresión matemática pueden ser observados en la Tabla 42.

Tabla 42 Resultados velocidad de corrosión modelo de 4 regresores

Velocidad Material Particulado (m/s)	Tamaño Material Particulado (mm)	Temperatura del Fluido °C	Volumen Fraccional	Velocidad de Corrosión Experimental (mpy)	Velocidad de Corrosión Modelada (mpy)
0,1386	0,05	25	0,464	0,545	0,428
0,6814	0,05	25	0,472	0,609	0,654
1,1082	0,05	25	0,476	0,814	0,829
0,1403	0,1	25	0,452	0,611	0,504
0,7132	0,1	25	0,452	0,760	0,728
1,1522	0,1	25	0,470	0,915	0,929
0,1379	0,15	25	0,424	0,544	0,551
0,6833	0,15	25	0,435	0,703	0,783
1,137	0,15	25	0,449	0,889	0,984
0,1395	0,05	45	0,417	0,986	1,027
0,6896	0,05	45	0,473	1,096	1,331
1,0886	0,05	45	0,478	1,490	1,495
0,1401	0,1	45	0,378	1,252	1,058

0,7237	0,1	45	0,446	1,570	1,394
1,1517	0,1	45	0,466	1,833	1,877
0,1392	0,15	45	0,348	0,818	1,103
0,7215	0,15	45	0,424	1,444	1,451
1,1516	0,15	45	0,435	1,887	1,638

Fuente: Autor

La determinación del coeficiente de correlación cruzada para los valores experimentales y modelados de la velocidad de correlación de probetas de acero con recubrimiento de CrSiN, indica un valor de 0.95, tal como se aprecia en la Tabla 43, mientras que el coeficiente de correlación R^2 es de 0.90.

Tabla 43 Correlación cruzada modelo de 4 regresores

	REYNOLDS	EXPERIMENTAL	MODELO
REYNOLDS	1		
EXPERIMENTAL	0,83947856	1	
MODELO	0,83282694	0,94834612	1

Los coeficientes de correlación y de determinación encontrados con este modelo indican que esta expresión matemática presenta un mejor ajuste entre valores modelado y experimentales que el modelo de 3 regresores, por lo tanto, la inclusión del valor del volumen fraccional encontrado en las modelaciones hidrodinámicas presenta un impacto positivo en el cálculo de la expresión matemática resultante para el sistema.

5.2 ANÁLISIS DE CORRELACIONES

Teniendo en cuenta diferentes correlaciones encontradas en la literatura, se realizó la revisión de su comportamiento y ajuste con los datos obtenidos en la presente investigación, así mismo, se propusieron nuevas correlaciones que permitan determinar el coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite, el número de Sherwood y el esfuerzo de corte a partir de las variables independientes empleadas en la presente investigación.

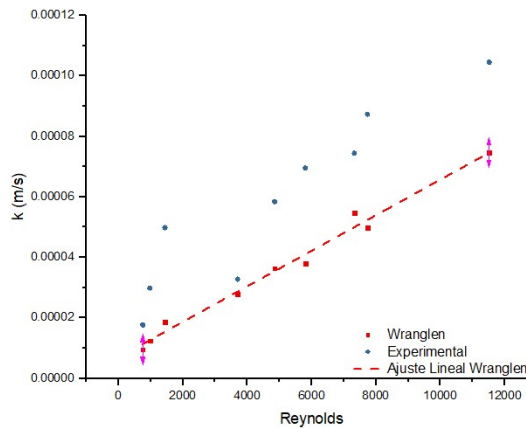
5.2.1 Correlaciones Existentes: A partir de los datos experimentales obtenidos para el coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite, el número de Sherwood y el esfuerzo de corte, se validaron correlaciones definidas en diferentes trabajos de investigación (Klapper et al., 2008), (Rey, 2008) para cada una de las variables mencionadas anteriormente, para lo cual, fue necesario la determinación de los números adimensionales (Re y Sc) establecidos a partir de las propiedades de los fluidos empleados como electrolito.

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	NEWMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
NEWMAN	0,99562603	1	
EXPERIMENTAL	0,93970986	0,94294136	1

- Correlación de Wranglen

Figura 123 Ajuste datos experimentales – (k) Wranglen T 25°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de Correlación

	REYNOLDS	WRANGLLEN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
WRANGLLEN	0,99274005	1	
EXPERIMENTAL	0,93970986	0,94181895	1

Como se puede observar, para una temperatura del electrolito de 25°C los resultados experimentales del coeficiente de transferencia de masa (k) presentan un buen ajuste con la ecuación de Eisemberg, obteniendo un coeficiente R^2 de 0,87 y coeficiente de correlación de 0,942.

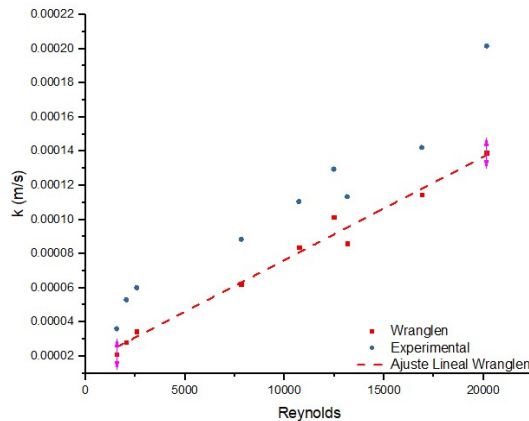
Para las ecuaciones de Newman y Wranglen, los datos experimentales presentan altos coeficientes de correlación (0,942 y 0,941 respectivamente), debido a que presentan el mismo comportamiento general; sin embargo, para los dos casos se produce una magnificación de los resultados experimentales del coeficiente k, obteniendo coeficientes R^2 muy pobres.

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	NEWMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
NEWMAN	0,99211322	1	
EXPERIMENTAL	0,97369734	0,98494766	1

- Correlación de Wranglen

Figura 126 Ajuste datos experimentales – (k) Wranglen T 45°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	WRANGLLEN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
WRANGLLEN	0,9909488	1	
EXPERIMENTAL	0,97369734	0,98509586	1

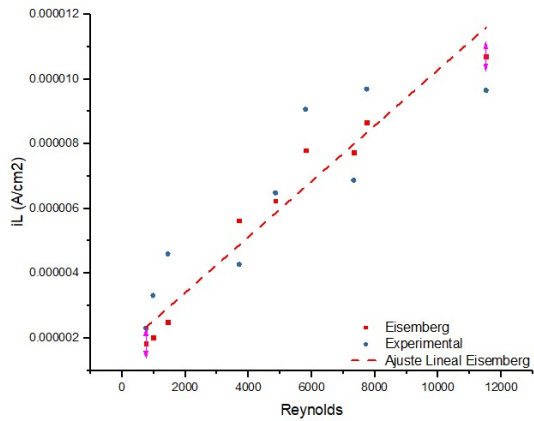
El coeficiente de transferencia de masa para una temperatura del electrolito de 45°C, presenta una muy pobre bondad de ajuste entre los datos experimentales y los encontrados para las expresiones de Newman y wranglen, ya que los coeficientes de determinación R^2 presentan valores muy bajos.

Por el contrario, el valor de R^2 encontrado entre los datos experimentales y los obtenidos por la expresión de Eiseberg, alcanza el valor de 0.91, reflejando el buen ajuste presentado para el coeficiente de transferencia de masa entre estas dos series de datos.

5.2.1.3 Densidad de corriente limite (iL) T 25°C

- Correlación de Eiseberg

Figura 127 Ajuste datos experimentales – (iL) Eiseberg T 25°C



Fuente: Autor

- o Coeficiente de correlación

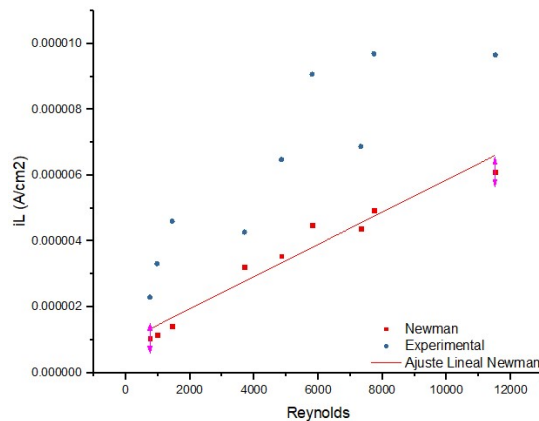
	REYNOLDS	EISEMBERG	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
EISEMBERG	0,97746869	1	
EXPERIMENTAL	0,89343991	0,92647699	1

- o Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,84258474$$

- Correlación de Newman

Figura 128 Ajuste datos experimentales – (iL) Newman T 25°C



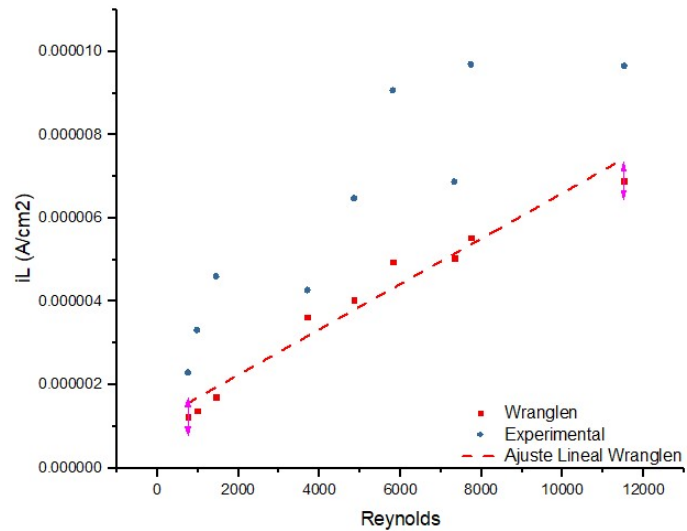
Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	NEWMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
NEWMAN	0,97612747	1	
EXPERIMENTAL	0,89343991	0,92800862	1

- Correlación de Wranglen

Figura 129 Ajuste datos experimentales – (iL) Wranglen T 25°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	WRANGLLEN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
WRANGLLEN	0,98061631	1	
EXPERIMENTAL	0,89343991	0,92385743	1

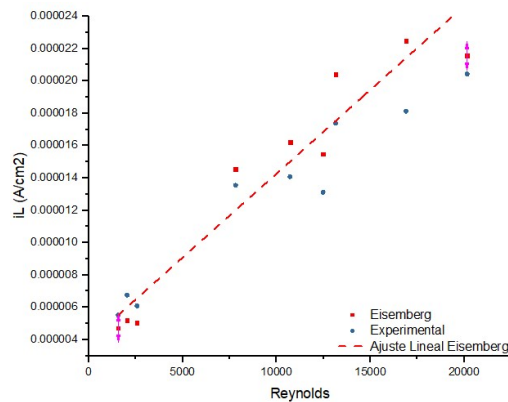
Para un electrolito a 25°C la densidad de corriente límite encontrada de manera experimental, a partir de la zona catódica de las curvas de polarización potenciodinámica por medio del método gráfico, presenta una buena correlación con los datos encontrados por medio de la expresión de Eisemberg, alcanzando un coeficiente R^2 de 0,843 y un coeficiente de correlación de 0,93.

Las expresiones de Newman y Wranglen si bien presenta un comportamiento similar (traducidos en coeficientes de correlación de 0,92), presenta valores muy bajos en el coeficiente R^2 , con valores experimentales muy altos en comparación con los teóricos.

5.2.1.4 Densidad de corriente limite (i_L) T 45°C

- Correlación de Eisemberg

Figura 130 Ajuste datos experimentales – (i_L) Eisemberg T 45°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

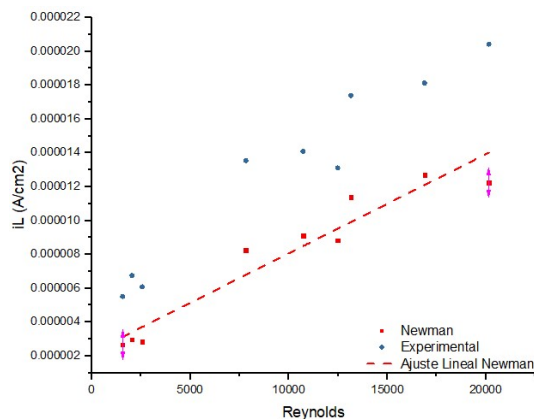
	REYNOLDS	EISEMBERG	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
EISEMBERG	0,95975919	1	
EXPERIMENTAL	0,96975582	0,9871716	1

- Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,89$$

- Correlación de Newman

Figura 131 Ajuste datos experimentales – (i_L) Newman T 45°C



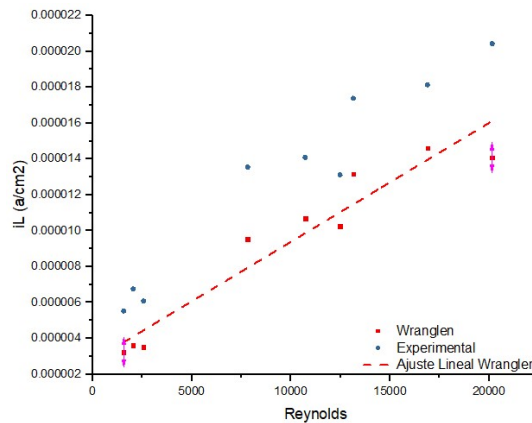
Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	NEWMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
NEWMAN	0,96255985	1	
EXPERIMENTAL	0,96975582	0,98785167	1

- Correlación de Wranglen

Figura 132 Ajuste datos experimentales – (iL) Wranglen T 45°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

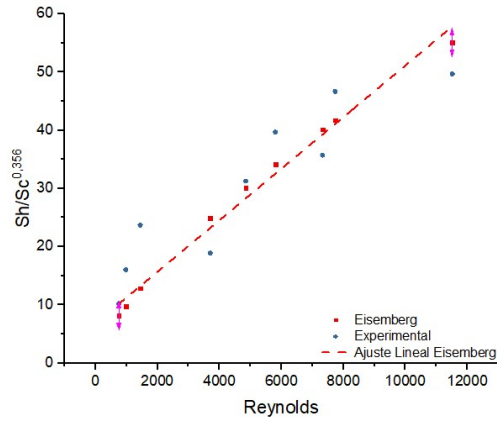
	REYNOLDS	WRANGLEN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
WRANGLEN	0,96221746	1	
EXPERIMENTAL	0,96975582	0,98723833	1

Los resultados experimentales para un electrolito a 45°C presentan altos coeficientes de correlación con las expresiones de Eisemberg, Newman y Wranglen (0,987, 0,988 y 0,987 respectivamente), sin embargo, únicamente con la expresión de Eisemberg se alcanza un coeficiente de determinación R^2 significativo (0,89) indicando el buen ajuste entre esta expresión y los datos experimentales. Empleando las expresiones restantes se obtienen datos muy por debajo de los obtenidos experimentalmente.

5.2.1.5 Numero de Sherwod T 25°C

- Correlación de Eisemberg

Figura 133 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 25°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

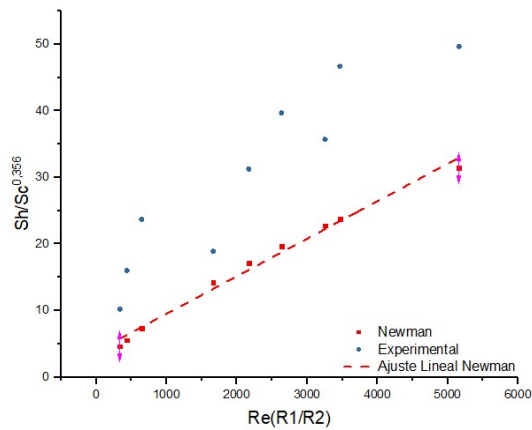
	<i>Re</i>	<i>EISEMBERG</i>	<i>EXPERIMENTAL</i>
<i>Re</i>	1		
<i>EISEMBERG</i>	0,994436276	1	
<i>EXPERIMENTAL</i>	0,9264809	0,933232563	1

- Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,85$$

- Correlación de Newman

Figura 134 Ajuste datos experimentales – (Sh) Newman T 25°C



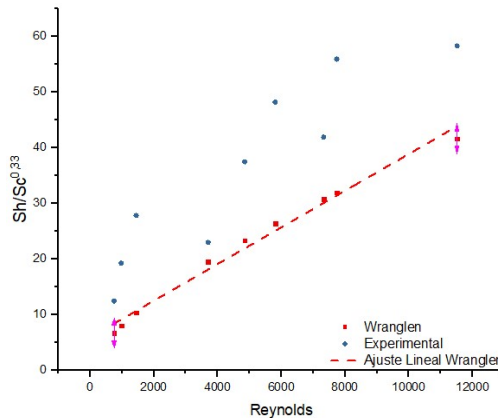
Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	$Re(R1/R2)$	NEWMAN	EXPERIMENTAL
Re(R1/R2)	1		
NEWMAN	0,994419559	1	
EXPERIMENTAL	0,927935621	0,93436096	1

- Correlación de Wranglen

Figura 135 Ajuste datos experimentales – (Sh) Wranglen T 25°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

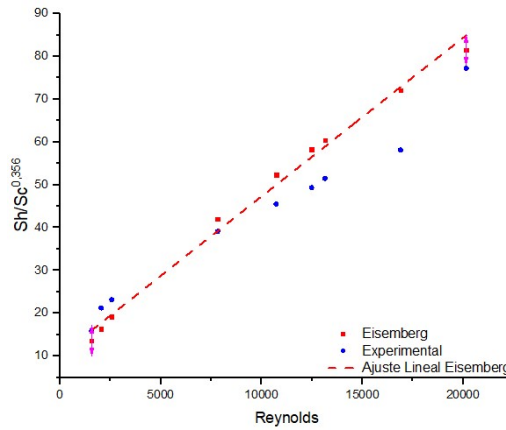
	Re	WRANGLLEN	EXPERIMENTAL
Re	1		
WRANGLLEN	0,993254286	1	
EXPERIMENTAL	0,920616196	0,92975571	1

Para un electrolito a 25°C se presenta un buen ajuste entre los datos experimentales del número de Sherwod y la expresión de Eisemberg, con un coeficiente R^2 de 0,85 y un coeficiente de correlación de 0,93. Las expresiones de Newman y Wranglen presentan altos coeficientes de correlación con los datos experimentales; sin embargo, el ajuste es muy pobre debido a los altos valores experimentales alcanzados en comparación con los determinados por medio de las expresiones presentes en la literatura.

5.2.1.6 Numero de Sherwod T 45°C

- Correlación de Eisemberg

Figura 136 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 45°C



Fuente: Autor

- o Coeficiente de correlación

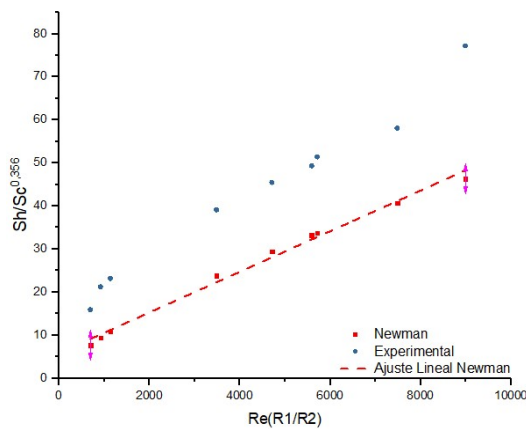
	Re	EISEMBERG	EXPERIMENTAL
Re	1		
EISEMBERG	0,99603135	1	
EXPERIMENTAL	0,98951747	0,984709988	1

- o Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,91$$

- Correlación de Newman

Figura 137 Ajuste datos experimentales – (Sh) Newman T 45°C



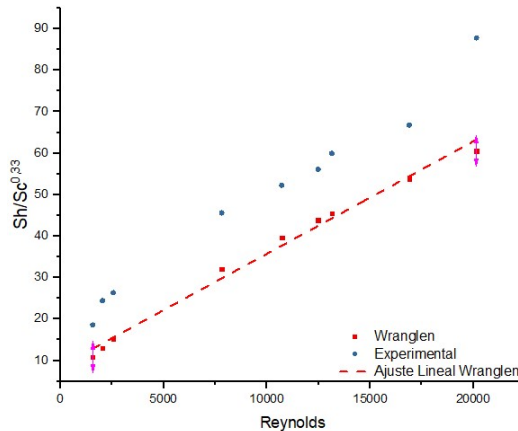
Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	$Re(R1/R2)$	NEWMAN	EXPERIMENTAL
Re(R1/R2)	1		
NEWMAN	0,995951664	1	
EXPERIMENTAL	0,990147681	0,985679061	1

- Correlación de Wranglen

Figura 138 Ajuste datos experimentales – (Sh) Eisemberg T 45°C



Fuente: Autor

- Coeficiente de correlación

	Re	WRANGLEN	EXPERIMENTAL
Re	1		
WRANGLEN	0,99519695	1	
EXPERIMENTAL	0,99014394	0,985616678	1

El coeficiente de correlación entre las expresiones de Eisemberg, Newman y Wranglen y los datos obtenidos de manera experimental de número de Sherwood para una temperatura de trabajo de 45°C, presentan valores bastante altos, ya que el comportamiento general de las cuatro series es similar. Así mismo, se presenta un ajuste significativo entre la expresión de Eisemberg y los datos experimentales con un coeficiente R^2 de 0,91, mientras que para las expresiones restantes el ajuste es demasiado pobre y se observan datos experimentales bastante altos comparados con los obtenidos por medio de las expresiones matemáticas.

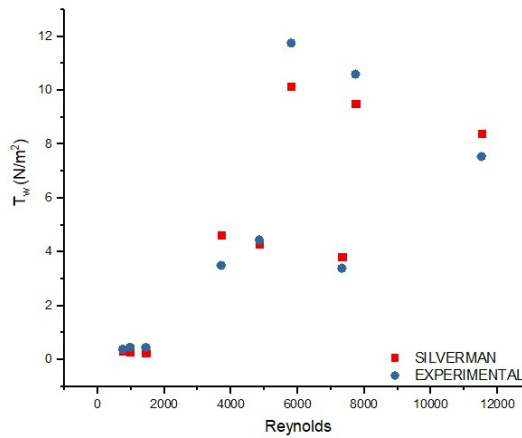
Para los tres parámetros analizados, se puede observar que los datos experimentales presentan buenos ajustes con la expresión de Eisemberg mientras que el ajuste con las expresiones de Newman y Wranglen es bastante pobre, así mismo, el aumento de la temperatura del electrolito produce un incremento en el

nivel de ajuste entre los datos experimentales y la expresión de Eisemberg, lo cual se ve reflejado en el aumento en el valor coeficiente R^2 .

5.2.1.7 Esfuerzo de corte T 25°C

- Correlación Silverman

Figura 139 Ajuste datos experimentales – (τ_w) Eisemberg T 25°C



Fuente: Autor

- o Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	SILVERMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
SILVERMAN	0,801444191	1	
EXPERIMENTAL	0,712905486	0,98221174	1

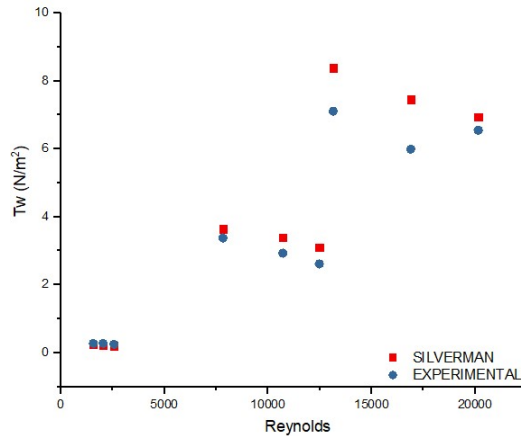
- o Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,95$$

5.2.1.8 Esfuerzo de corte T 45°C

- Correlación Silverman

Figura 140 Ajuste datos experimentales – (τ_w) Eisemberg T 45°C



Fuente: Autor

- o Coeficiente de correlación

	REYNOLDS	SILVERMAN	EXPERIMENTAL
REYNOLDS	1		
SILVERMAN	0,893453752	1	
EXPERIMENTAL	0,903903507	0,99530674	1

- o Coeficiente de determinación

$$R^2 = 0,95$$

Se puede observar que el aumento en el tamaño de las partículas produce un incremento significativo en el valor del esfuerzo de corte, así mismo, un incremento en la velocidad de rotación (y por ende del número de Reynolds) para un mismo tamaño de partícula, en general se refleja en una disminución del esfuerzo de corte. Así mismo, el esfuerzo de corte se ve afectado por la temperatura del electrolito, ya que al incrementar la temperatura se produce una disminución del esfuerzo de corte.

Los datos experimentales obtenidos para el esfuerzo de corte se ajustan de manera adecuada a la expresión de Silverman, con un coeficiente de correlación de 0,98 para 25°C y 0,99 a 45°C, mientras que para las dos temperaturas de electrolito trabajadas se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 de 0.95.

Para la totalidad de los parámetros determinados por medio de las correlaciones empleadas se pudo observar que se presenta una respuesta similar para todo el rango de velocidades estudiado, con buenos ajustes para la expresión de Eisenberg, confirmando que la reacción de corrosión del sistema se encuentra controlada por la transferencia de masa (Klapper et al., 2008).

5.2.2 Correlaciones Establecidas: Teniendo en cuenta los intervalos de las variables independientes seleccionadas para el estudio, así como los resultados experimentales obtenidos para la presente investigación, se determinaron expresiones matemáticas que permitan correlacionar los fenómenos de corrosión de un sistema en función de los valores de las principales variables involucradas con la cinética de este fenómeno, aportando de esta manera una herramienta para la ciencia de los materiales que permita predecir el comportamiento de la corrosión para los sistemas acá estudiados.

Estas expresiones matemáticas se definieron utilizando modelos de regresión lineal múltiple empleando tres regresores en un diseño factorial 2^3 , los parámetros analizados fueron el coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite y el esfuerzo de corte. En cuanto a la determinación de la expresión para el número de Sherwood se empleó un modelo con cuatro regresores debido a que las expresiones encontradas involucran el número de Schmidt.

5.2.2.1 Coeficiente de transferencia de masa:

$$k = -9.4723 * 10^{-5} + 4.47741 * 10^{-8} * V + 4.37344 * 10^{-4} * t + 2.2801 * 10^{-6} * T$$

(142)

Donde:

k : Coeficiente de transferencia de masa (m/s)

V: Velocidad de Rotación (rpm)

t : Tamaño de la partícula (mm)

T : Temperatura del electrolito (°C)

- Coeficiente de correlación:

	<i>REYNOLDS</i>	<i>EXPERIMENTAL</i>	<i>REGRESION</i>
REYNOLDS	1		
EXPERIMENTAL	0,9696316	1	
REGRESION	0,93255906	0,95231201	1

- Coeficiente de determinación

R²: 0.91

Esta expresión es válida para los siguientes rangos:

Temperatura: entre 25 y 45°C

Tamaño de partículas: entre 0.05 y 0.15mm

Velocidad:

Para 25°C: entre 400 y 2500rpm

Para 45°C: entre 250 y 2500rpm

5.2.2.2 Densidad de corriente límite (iL):

$$iL = -9.5307 * 10^{-6} + 5.29347 * 10^{-9} * V + 1.44486 * 10^{-5} * t + 3.26491 * 10^{-7} * T \quad (143)$$

Donde:

iL: Densidad de corriente límite

- Coeficiente de correlación:

	REYNOLDS	EXPERIMENTAL	MODELO
REYNOLDS	1		
EXPERIMENTAL	0,9409626	1	
MODELO	0,91100986	0,9572782	1

- Coeficiente de determinación

R²: 0.92

Esta expresión es válida para los siguientes rangos:

Temperatura: entre 25 y 45°C

Tamaño de partículas: entre 0.05 y 0.15mm

Velocidad: entre 250 y 2500rpm

5.2.2.3 Número de Sherwod:

$$Sh = 216.416 + 0.1767 * V - 51.9280 * t - 2.88163 * T - 0.003753 * Sc \quad (144)$$

Donde:

Sh: Número de Sherwod

Sc: Número de Schmidt

- Coeficiente de correlación:

	REYNOLDS	EXPERIMENTAL	MODELO
REYNOLDS	1		
EXPERIMENTAL	0,62082055	1	
MODELO	0,69017202	0,95774258	1

- Coeficiente de determinación

R²: 0.92

Esta expresión es válida para los siguientes rangos:

Temperatura: entre 25 y 45°C

Tamaño de partículas: entre 0.05 y 0.15mm

Velocidad: entre 250 y 2500rpm

5.2.2.4 Esfuerzo de corte:

$$\tau_w = 2.3021 + 0.004442 * V - 9.34688 * t - 0.073 * T \quad (145)$$

Donde

τ_w : Esfuerzo de corte

- Coeficiente de correlación

	<i>Reynolds</i>	<i>Experimental</i>	<i>Regresion</i>
Reynolds	1		
Experimental	0,5402017	1	
Regresión	0,60600605	0,93709913	1

- Coeficiente de determinación

R^2 : 0.88

Esta expresión es válida para los siguientes rangos:

Temperatura: entre 25 y 45°C

Tamaño de partículas: entre 0.05 y 0.25 μ m

Velocidad:

Para 25°C: entre 250 y 2500rpm

Para 45°C: entre 600 y 2500rpm

Por los resultados obtenidos de coeficiente de determinación R^2 , se puede concluir que el coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite y el número de Sherwood presentan buenos ajustes, con valores de R^2 superiores a 0.90, mientras que el ajuste para el esfuerzo de corte, si bien no es malo, apenas alcanza un valor de 0.88, valor cercano a 1 representando adecuadamente la relación lineal existente entre los valores calculados y los determinados de manera experimental.

6 CONCLUSIONES

Se realizaron análisis de difracción de rayos X empleando las configuraciones Bragg Brentano y Película Delgada, siendo la segunda la más adecuada teniendo en cuenta que se enfoca en la superficie de las probetas sin profundizar hacia el sustrato. Se pudo establecer la presencia de nitruro de cromo Cr_4N_4 con picos de difracción localizados en los ángulos $43,86$, $51,09$ y $75,17^\circ$. No se evidenció la presencia de nitruro del silicio Si_3N_4 dentro de la película. Teniendo en cuenta la forma del patrón de respuesta y el estado del arte, se puede concluir que éste compuesto se encuentra en el recubrimiento de manera amorfa.

Por otro lado, respecto al análisis de celda unitaria, se concluye que se trata de un sistema cúbico centrado en las caras FCC generado por tetraedros, con parámetro de red en a, b y c de $4,148 \text{ \AA}$, ángulos α , β , γ de 90° , densidad atómica de $6,14 \text{ g/cm}^3$ y un volumen de celda de $71,37 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. La estructura refleja la distribución espacial de los átomos de cromo y nitrógeno en función de las tablas de posicionamiento Wyckoff, en las ubicaciones 4a para los átomos de Cr y 4b para N. El átomo de Cr se ubica en la posición (x,y,z) 0, 0, 0 mientras que el de N se localiza en (x,y,z) 0.5, 0.5, 0.5 generando la celda por fenómenos de multiplicidad.

El valor de dureza encontrado para la película de CrSiN no alcanza los máximos valores reportados en diferentes investigaciones, lo cual puede ser debido a que el valor del Si presente en el recubrimiento supera los valores críticos encontrados, a partir de los cuales esta propiedad comienza a disminuir. Sin embargo, las mediciones realizadas indican que la aplicación de la película mejora la dureza del sustrato en un porcentaje aproximado de 270%.

Independiente de la temperatura del electrolito y del tamaño de arena sílice constitutivo del flujo agresivo, se observó que la velocidad de rotación del fluido influye significativamente y de manera negativa en la velocidad de corrosión y la resistencia en la polarización del recubrimiento de CrSiN, lo cual se debe a la fuerza de fricción ejercida sobre las paredes del material, que produce fenómenos de abrasión o arrastre del recubrimiento y genera áreas de acero API N80 donde se produce un intercambio iónico entre las áreas desprotegidas por la ausencia de la película protectora. El aumento de la velocidad del flujo provoca un incremento en la velocidad de corte, desprendiendo de las probetas los productos de corrosión generados, ocasionando así una disminución del área de películas protectoras, lo que conlleva al aumento en la velocidad de corrosión del sistema.

Respecto a los tres tamaños de partículas seleccionados en esta investigación, la densidad de corriente límite aumentó en función de la temperatura del electrolito y de la velocidad de rotación. Esta última relación implica que los sistemas empleados presentan un comportamiento característico de procesos controlados por transferencia de masa, aspecto ratificado por la tendencia a la verticalidad de las curvas de polarización potencio-dinámica en la región catódica. La similitud presentada en las pendientes de las curvas catódicas para cambios de velocidad,

temperatura y tamaño de partículas sugiere que ninguna de estas variables produce un cambio en el mecanismo de corrosión.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos para el recubrimiento de CrSiN, se produce un incremento en la velocidad y corriente de corrosión así como una disminución de la resistencia a la polarización con el aumento de la temperatura del sistema, debido a que esta última genera que las reacciones de óxido reducción se produzcan con una mayor frecuencia por el aumento de la cinética del sistema, provocando una transferencia de carga en periodos de tiempo más cortos, acelerando el proceso de deterioro del material.

Teniendo en cuenta la comparación de los valores obtenidos para desgaste, resistencia a la polarización, velocidad y corriente de corrosión, para probetas de acero N80 y con recubrimiento de CrSiN, se estableció, que el recubrimiento aplicado presenta excelentes propiedades protectoras ya que mejora en gran medida la resistencia a la corrosión y al desgaste de las probetas.

Al comparar el valor del coeficiente de fricción promedio obtenido para probetas con y sin recubrimiento, se pudo establecer que las películas de CrSiN aplicadas sobre sustratos de acero N80, presentan buenas características lubricantes ya que reducen el valor del coeficiente entre aproximadamente el 29 y el 46%, dependiendo de la velocidad de rotación del sistema y del tamaño de partículas agregado al recubrimiento. Esta disminución puede ser debido a los óxidos formados en la superficie deslizante por las reacciones triboquímicas o la presencia de la fase amorfa Si_3N_4 en el recubrimiento.

De otro lado, el comportamiento de las curvas obtenidas para los coeficientes de fricción de las diferentes probetas analizadas, muestra que en promedio hasta los 115m se presentan altas variaciones en los valores, para luego alcanzar un estado de equilibrio, lo cual puede ser debido al pulimiento de las rugosidades y limpieza de las superficies.

Los resultados del potencial del circuito abierto muestran que para el estado estático antes y después de la realización de la prueba de desgaste, las probetas de acero N80 presentan valores de potencial más negativos que las probetas con recubrimiento, lo cual indica que las probetas con recubrimiento presentan una mayor resistencia ante el fenómeno de corrosión que las probetas en acero N80.

Durante la prueba de desgaste, la eliminación del recubrimiento promueve la formación de óxidos de cromo Cr_2O_3 protegiendo al sistema de la corrosión y aumentando el valor del potencial hasta llegar a un valor de equilibrio. Simultáneamente, para las probetas en acero N80, al iniciar la agitación del sistema se presenta un aumento en el valor del potencial debido, posiblemente, a la formación de óxidos de hierro Fe_2O_3 , los cuales al ser removidos por los procesos de rotación del sistema producen una disminución en el valor del potencial. Los valores finales de potencial obtenidos para las diferentes probetas analizadas, indican que aunque se presenta degradación del recubrimiento no existe un desgaste total del mismo.

Independientemente del tamaño de arena sílice adicionado al recubrimiento, la tasa de desgaste aumenta a medida que se incrementa la velocidad de rotación del sistema, lo cual puede darse con ocasión al aumento en las fracturas de la superficie del recubrimiento. Se encontró que la tasa de desgaste del recubrimiento de CrSiN es menor que la encontrada para el material base analizado (Acero N80), logrando una disminución de la tasa entre el 32 y 56% en función del tamaño de las partículas y de la velocidad de rotación del sistema, lo cual indica que la aplicación del recubrimiento mejora las propiedades del sustrato.

De las imágenes SEM para las probetas expuestas a fenómenos tribológicos se puede establecer que en las probetas analizadas no se presenta ningún tipo de adhesión entre el material del pin y el sustrato, por lo tanto, se concluye que el tipo de desgaste presentado es cohesivo y la base de las huellas de las diferentes probetas no registra ondulaciones presentándose un desgaste uniforme, lo cual puede ser debido a la naturaleza del material.

Teniendo en cuenta el arrastre de material presentado en las imágenes, se evidencia un comportamiento dúctil del sustrato. Para las probetas sometidas al electrodo de cilindro rotatorio se evidencia marcas de impactos y rayaduras sobre el recubrimiento, producidas por la presencia de sílice dentro del electrolito y el proceso de rotación del electrodo de trabajo. Este comportamiento se repite para electrolitos con diferentes tamaños de partículas de arena sílice y se incrementa al aumentar la velocidad de rotación del sistema.

Comparando las probetas analizadas a diferentes temperaturas, se observa que aquellas trabajadas con un electrolito a 45°C presentan un mayor grado de degradación del recubrimiento de CrSiN que las sometidas a electrolito a 25°C, evidenciándose mayores marcas de impactos y rayaduras, así como arranque de material.

Para los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos para las diferentes probetas sometidas a procesos de erosión – corrosión por medio de los equipos Pin on Disc y Electrodo de Cilindro Rotatorio, se encontró que estos se ajustan al circuito equivalente tipo read2cpe, el cual es utilizado y ajustado a interfaces electrolito – electrodo recubierto.

El comportamiento hidrodinámico del sistema, concuerda con los datos obtenidos mediante la técnica de Electrodo Cilindro Rotatorio, teniendo en cuenta que se presenta una relación directa entre la velocidad de rotación del sistema y la velocidad de las partículas sólidas de tamaño pequeño y medio presentes en el electrolito, relación que desaparece para las partículas de mayor tamaño, lo cual implica que la reducción de la velocidad de corrosión para probetas sometidas a electrolitos con mayor tamaño de partículas disminuye por la disminución de la energía de impacto causada por las menores velocidades encontradas para las partículas al hacer contacto con el recubrimiento.

Teniendo en cuenta los resultados de la simulación hidrodinámica del sistema, se pudo observar que la cantidad de material particulado que alcanza la pared del

recubrimiento disminuye abarcando dos variables de vital importancia, por un lado el tamaño de partícula resulta ser un factor que influye directamente debido al peso individual de cada partícula, por otro lado la temperatura que influye directamente con la densidad del fluido de interacción, siendo el agua un fluido con un punto de ebullición tan bajo, un cambio de veinte grados en las condiciones produce cambios considerables en sus propiedades físicas para este caso específicamente en la viscosidad, la cual al disminuir produce una reducción en la capacidad de transporte del fluido.

Se desarrollaron dos expresiones para la determinación de la velocidad de corrosión a partir de los datos obtenidos de la modelación hidrodinámica del sistema, la primera con tres regresores (velocidad de las partículas, temperatura y tamaño de las partículas), la cual presenta un coeficiente de correlación R^2 de 0.88, al incluir un cuarto regresor definido por el volumen fraccional de material se logró mejorar la relación entre los datos experimentales y los modelados, alcanzando un R^2 de 0.9, demostrando la importancia de los resultados de la simulación hidrodinámica de sistemas.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se verificó el comportamiento de las correlaciones para coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite, número de Sherwood enunciadas por Eisemberg, Newman y Wranglen en diferentes trabajos de investigación, encontrando que para los tres parámetros analizados los datos experimentales presentan buenos ajustes con la expresión de Eisemberg mientras que el ajuste con las expresiones de Newman y Wranglen es bastante pobre.

Este análisis fue realizado para las dos temperaturas trabajadas, encontrando que el aumento de la temperatura del electrolito produce un incremento en el nivel de ajuste entre los datos experimentales y la expresión de Eisemberg, lo cual se ve reflejado en el aumento en el valor coeficiente R^2 . Así mismo, teniendo en cuenta los intervalos de las variables independientes seleccionadas como los resultados experimentales, se determinaron expresiones matemáticas para definir estas mismas correlaciones, encontrando que el coeficiente de transferencia de masa, la densidad de corriente límite y el número de Sherwood presentan ajustes con valores de R^2 superiores a 0.90, mientras que la expresión encontrada para el esfuerzo de corte apenas alcanza un valor de 0.88, sin embargo, teniendo en cuenta su cercanía al valor de 1 se puede establecer que dichas correlaciones representan adecuadamente la relación lineal existente entre los valores experimentales y los calculados.

Al realizar una comparación visual entre las probetas sometidas a diferentes temperaturas (25 y 45°C), se establece que las probetas sometidas a un ambiente con electrolito a temperatura de 45°C, presentan mayor grado de degradación del recubrimiento de CrSiN ya que aparecen marcas de impactos, rayaduras y arranque de material.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albella, J. (2003). . *Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones*.
- Alegría, J., Ocampo, L., Suarez, F., & Olaya, J. (2012). . Erosion-corrosion wear of Cr/CrN multi-layer coating deposite don AISI-304 stainless Steel using the unbalanced magnetron (UBM) sputtering system. *Wear*, 149–153.
- Amsden, A., O'Rourke, P., & Butler, T. (1989). *KIVA-2 A computer program for chemically reactive flows with sprays*.
- Anderson, T., & Jackson, R. (1967). A fluid mechanical description of fluidized beds. *I & EC Fundam*, 527–534.
- Andersson, B., Andersson, R., Hakansson, L., Mortensen, M., & van Wachem, B. G. M. (2012). *Computational fluid dynamics for engineers*. Austin, TX: Engineering Education System, 1989. Retrieved from <http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recordid=A9542450AH>
- Andrade, C., & Feliu, S. (2001). *Corrosión y protección metálicas*.
- Aperador, W., Ramirez, C., & Caicedo, J. (2012). The effect of Ti(CN)/TiNb(CN) coating on erosion-corrosion resistance. *Revista Ingeniería e Investigación*, 6–11.
- API, 571. (2003). *Damage mechanisms affecting fixed equipment inthe refining industry*.
- ASM, I. (1992). *ASM Metal Handbook Corrosion*.
- Aste, T., Di Matteo, T., & D'Agliano, E. G. (2002). Stress transmission in granular matter. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(9), 2391–2402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/9/328>
- Aste, T., Di Matteo, T., & Tordesillas, A. (2007). Granular and complex materials. *World Scientific*.
- ASTM Standars. (2003). Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. *Astm*, 97(Reapproved), 1–4. <https://doi.org/10.1520/G0059-97R09.2>
- Azzi, M., Benkahoul, M., Szpunar, J. A., Klemberg-Sapieha, J. E., & Martinu, L. (2009). Tribological properties of CrSiN-coated 301 stainless steel under wet and dry conditions. *Wear*, 267(5–8), 882–889.

<https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.027>

- Badzioch, S., & Hawksley, P. (1970). Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. *Ind. Eng. Chem. Process and Development*, 521–530.
- Bardina, J., Huang, P., & Coakley, T. (1997). *Turbulence modeling validation testing and development*.
- Benkahoul, M., Robin, P., Martinu, L., & Klemberg-Sapieha, J. E. (2009). Tribological properties of duplex Cr-Si-N coatings on SS410 steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(8), 934–940. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.036>
- Bowen, R. (1976). Theory of mixtures. *Academic Press*, 127.
- Bradford, S. (2001). *Corrosion control*.
- Brank, B., & W.A, W. (2015). A new approach to wall modeling in LES on incompressible flow via function enrichment. *Journal of Computational Physics*.
- Broomfield, J. (2005). *Corrosion of steel in concrete. Understanding Investigation and Repair*.
- Budinski, K., & Budinski, M. (2005). *Engineering Materials Properties and selection*.
- Burbano de Ercilla, S. (2003). *Fisca General*.
- Cáceres, A., Olaya, J., & Alfonso, J. (2012). Comportamiento de corrosión-erosión en recubrimientos de NbN depositados mediante Sputtering magnetrón. *Revista Chilena de Ingeniería*, 220–229.
- Cai, F., Yang, Q., Huang, X., & Wei, R. (2010). Microstructure and corrosion behavior of CrN and CrSiCN coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(5), 721–727. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9534-3>
- Caliskan, H., Panjan, P., & Paskvale, S. (2014). Monitoring of Wear Characteristics of TiN and TiAlN Coatings at Long Sliding Distances. *Tribology Transactions*, 496–502.
- Cengel, Y., & Cimbala, J. (2012). *Mecánica de fluidos fundamentos y aplicaciones*.
- Chang, Y., & Hsiao, C. (2009). High temperature oxidation resistance of multicomponent Cr-Ti-Al-Si-N coatings. *Surface & Coatings Technology*, 992–996.
- Chen, H.-Y., & Lu, F.-H. (2006). Oxidation behavior chromium nitride films. *Thin Solid Films*, 2179–2184.

- Chen, J., Zhang, Q., Li, Q. A., Fu, S. L., & Wang, J. Z. (2014). Corrosion and tribocorrosion behaviors of AISI 316 stainless steel and Ti6Al4V alloys in artificial seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 24(4), 1022–1031. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63157-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63157-5)
- Chen, W., Huang, J., & Peng, J. (2015). Characterisation of TiAlN PVD coatings on AZ31 magnesium alloy. *Research on Chemical Intermediates*, 41(3), 1257–1266. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1270-5>
- Costa, H. L., Junior, M. M. O., & Mello, J. D. B. De. (2017). Effect of debris size on the reciprocating sliding wear of aluminium. *Wear*, 376–377, 1399–1410. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.10.025>
- Cunha, L., Andritschky, M., Pischow, K., & Wang, Z. (1999). Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. *Thin Solid Films*, 465–471.
- De León, J. (2013). *Corrosión inducida por flujo en un acero API X 65 en una solución acuosa NaCl 3% saturada de de CO2*.
- Diaz, S. (2009). *Evaluación de la corrosión por una salmuera con CO2 y H2S en un acero al carbono API 5L grado X65 por medio del electrodo de cilindro rotatorio*.
- Emge, A., Karthikeyan, S., Kim, H. J., & Rigney, D. A. (2007). The effect of sliding velocity on the tribological behavior of copper. *Wear*, 263(1–6 SPEC. ISS.), 614–618. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.095>
- Estupiñán Duran, H. A., Elles Macías, V., & Peña Ballesteros, D. Y. (2015). Evaluación del daño Por corrosión del acero alsi sae 4330 en contacto con un lodo de Perforación. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 13(2), 15–21. <https://doi.org/10.18273/revfue.v13n2-2015002>
- Faeth, G. (1986). *Spray atomization and combustion*.
- Fontes, D., Matheus, S., Almeida, A., Braga, R., Juliani, L., Queiroz, A., ... Junqueira, R. (2018). Synergism between mechanical wear and corrosion on tribocorrosion of a titanium alloy in a Ringer solution. *Integrative Medicine Research*, 8(2), 1593–1600. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.004>
- Franzini, J., & Finnemore, J. (2001). *Fluid Mechanics with Engineering Applications*.
- Gabe, D. (1983). The rotating cylinder electrode: a review of development. *Journal of Applied Electrochemistry*, 3–22.
- GAMRY. (2010). Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Application Note AC*, (1), 1–17. <https://doi.org/10.1152/ajpregu.00432.2003>

- Ge, F., Shao, T., Jia, C., Li, P., & Huang, F. (2017). Tribological behaviors of a magnetron sputtered CrSiN coating under ambient air and wet environments. *Surface and Coatings Technology*, 332, 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.093>
- Geng, Z., Wang, H., Wang, C., Wang, L., & Zhang, G. (2014). Effect of Si content on the tribological properties of CrSiN films in air and water environments. *Tribology International*, 79, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.06.002>
- Gomez, O. (2017). *Eficiencia y dosificación de inhibidor de corrosión en ambientes agresivos con CO₂*.
- Gutierrez, J., León, L., Mesa, D., & Toro, A. (2004). Evaluación de la resistencia al desgaste abrasivo en recubrimientos duros para aplicaciones en la industria minera. *Scientia et Technica*, 149–154.
- Heitz, E. (1996). Mechanistically based prevention strategies of flow-induced corrosion. *Electrochimica Acta*, 41(4 SPEC. ISS.), 503–509. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00336-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00336-3)
- Hong, J. H., Kim, J. G., Yoo, Y. H., Han, J. G., & Lee, H. Y. (2007). Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 201(24), 9518–9523. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.005>
- Huang, L., Zou, C., Xie, W., Peng, F., & Shao, L. (2016). Influence of Si contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of Cr-Si-N coatings. *Ceramics International*, 42(4), 5062–5067. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.019>
- Huttunen-Saarivirta, E., Kilpi, L., Hakala, T. J., Carpen, L., & Ronkainen, H. (2016). Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution. *Tribology International*, 95, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.046>
- Islam, A., & Farhat, Z. (2017). Erosion - corrosion mechanism and comparison of erosion-corrosion performance of API steels. *Wear*, 533–541.
- Javaheri, V., Porter, D., & Kuokkala, V. (2018). Slurry erosion of steel – Review of test, mechanisms and materials. *Wear*, 248–273.
- Jayatillaka, C. (1969). The influence of Prandtl Number and surface roughness on the resistance of the laminar sublayer to momentum and heat transfer. *Prog. Heat Mass Transfer*, 193–321.

- Jones, D. (1996). *Principles and prevention of corrosión*.
- Jung, W. S., Han, J. G., Bae, Y. H., Kim, J. H., Lee, H. Y., & Seo, S. M. (2005). The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system. *Surface and Coatings Technology*, 200(1–4), 1026–1030. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.006>
- Kelly, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. (2003). *Electrochemical techniques in corrosión science and engineering*.
- Kim, G. S., Kim, B. S., & Lee, S. Y. (2005). High-speed wear behaviors of CrSiN coatings for the industrial applications of water hydraulics. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1814–1818. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.059>
- Klapper, H. S., Laverde, D., & Vasquez, C. (2008). Evaluation of the corrosion of UNS G10200 steel in aerated brines under hydrodynamic conditions. *Corrosion Science*, 50(9), 2718–2723. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.022>
- Kuzmin, D., Mierka, O., & Turek, S. (2007). *On the implementation of the $k - \epsilon$ turbulence model in incompressible flow solvers based on a finite element discretization*.
- Lauder, B. ., & Spalding, D. (1974). The numerical computation if turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 269–289.
- Lauder, B., & Sharma, B. (1974). Application of the energy dissipation model of turbulence to the calculation of flow near a spinning disc. *Letters in Heat and Mass Transfer*, 1, 131–138.
- Lavado, S., & Spalding, D. (1974). El cálculo numerico de flujos turbulentos. *Métodos Informáticos n Mecánica Aplicada e Ingeniería*, 3, 269–289.
- Lee, S. Y., & Hong, Y. S. (2007). Effect of CrSiN thin film coating on the improvement of the low-speed torque efficiency of a hydraulic piston pump. *Surface and Coatings Technology*, 202(4–7), 1129–1134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.063>
- Li, S., Lian, Y., Wu, F., Deng, J., & Xing, Y. (2012). Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 35, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.03.002>
- Li, X., Sosa, M., & Olofsson, U. (2014). A pin-on-disc study of the tribology characteristics of sintered versus standard steel gear materials. *Wear*, 340–341, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.032>

- Li, Y., Burstein, G., & Hutchings, I. (1995). Influence of environmental composition and electrochemical potential on the slurry erosion-corrosion of aluminium. *Wear*, 70–79.
- Lin, J., Wang, B., Ou, Y., Sproul, W. D., Dahan, I., & Moore, J. J. (2013). Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 216, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.053>
- Liu, C., Bi, Q., & Matthews, A. (2001). EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild Steel in 0,5NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*, 1953–1961.
- López, D., Sánchez, C., & Toro, A. (2005). Corrosion-erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries. *Wear*, 258(1–4 SPEC. ISS.), 684–692. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.015>
- Lozano, A. (2015). *Apuntes sobre dinámica de fluidos computacional*.
- Machuca, J., Peña, D., & Escalante, H. (2010). Evaluation of the synergistic behavior of erosion-corrosion on steel AISI-SAE 1020 in a multiphase flow brine-CO₂-sand by electrochemical techniques | Evaluación del comportamiento sinérgico de la erosión-corrosión sobre un acero AISI-SAE 10. *Revista Facultad de Ingeniería*, (53), 42–53.
- Martinez, E., Sanjines, R., Banakh, O., & Lévy, F. (2004). Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrNy and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films. *Surface & Coatings Technology*, 332–336.
- Mattox, D. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*.
- Mercs, D., Briois, P., Demange, V., Lamy, S., & Coddet, C. (2007). Influence of the addition of silicon on the structure and properties of chromium nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering assisted by RF plasmas. *Surface & Coatings Technology*, 6970–6976.
- Morales, U. P., Mariño Camargo, Á., & Olaya Flórez, J. J. (2010). Electrochemical Impedance - Interpretation of Typical Diagrams With Equivalent Circuits. *Revista DYNA*, 77(164), 69–75.
- Mosayebi, M. J., & Hosseini, S. R. (2014). Structural and tribological properties of TiC-DLC coatings deposited by RCAE-PVD at various bias voltages. *Surface Engineering*, 31(2), 96–102. <https://doi.org/10.1179/1743294414y.0000000395>
- Naghbi, S. A., Raeissi, K., & Fathi, M. H. (2014). Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's

- solution. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 614–623. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.025>
- Navinsek, B., Panjan, P., & Milosev, I. (1997). Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures. *Surface & Coating Technology*, 182–191.
- Navinsek, B., Panjan, P., & Milosev, I. (1999). PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. *Surface & Coatings Technology*, 476–487.
- Nigro, N., Stori, M., & Zanotti, A. (2015). *Numerical aspects of $k - \epsilon$ turbulence modeling using a finite element incompressible Navier-Stokes formulation*.
- Olvera-Martínez, M. E., Mendoza-Flores, J., & Genesca, J. (2015). CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 35, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.03.006>
- Owczarek, K., & Blazej, K. (2003). Recommended critical temperatures. Part I. Aliphatic Hydrocarbons. *Journal of Physics Chemical*, 1411–1427.
- Paladines, A., Aperador, W., & Sequeda, F. (2010). Evaluación de las propiedades tribológicas y corrosión del sistema CrN/Cr depositados sobre acero AISI 304, 4140, 1075 por la técnica Magnetron Sputtering Reactivo DC. *AVANCES Investigación En Ingeniería*, 61–70.
- Pancorbo, F. (2010). *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*.
- Park, I.-W., Kang, D., Moore, J., Kwon, S., Rha, J., & Kim, K. (2007). Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings by a hybrid coating system. *Surface & Coatings Technology*, 5223–5227.
- Peña, D., Pedraza, S., & Vásquez, C. (2010). Evaluación de la corrosión del acero AISI SAE 1020 en un ambiente multifásico de salmuera CO₂-H₂S. *Ingeniería y Desarrollo*, 187–213.
- Peño D., Ragua N., & Vera, M. (2007). Erosión - corrosión de un acero aisi sae 1020 en un sistema salmuera-CO₂ - arena. *Scientia et Technica*, XIII(35), 213–218.
- Ramirez, J. (2012). *Recubrimientos nanoestructurados preparados usando técnicas asistidas por plasma*.
- Rayleigh, Lord. (1906). On an instrument for compounding vibrations, with

- application to the drawing of curve such as might represent white light. *Philosophical Magazina*, 11–61.
- Rebholz, C., Ziegele, H., Leyland, A., & Matthews, A. (1999). Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coating Technology*, 222–229.
- Resnick, R., Halliday, D., & Krane, K. (2001). *Física*. Compañía Editorial Continental.
- Rey, S. (2008). *Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en un flujo multifásico salmuera – aceite mineral -CO₂ – H₂S, por medio de un simulador de flujo*.
- Rhie, C., & Chow, W. (1983). Numerical study of the turbulent flow past and airfoil with trailing edge separation. *AIAA*, 1523–1532.
- Roberge, P. (1999). *Handbook of corrosion*.
- Rodriguez, D., Gómez, A., González, J., Ortega, C., & Sequeda, F. (2013). Deposición de recubrimientos TiCrN por medio de magnetron sputtering para aplicaciones en aceros de fabricación de herramientas. *Revista Colombiana de Materiales*, 67–73.
- Rossi, S., Fedrizzi, L., Leoni, M., Scardi, P., & Massiani, Y. (1999). (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Wear-corrosion behaviour. *Thin Solid Films*, 350(1), 161–167. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00235-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00235-7)
- Ruden, A., Restrepo, E., Paladines, A., & Sequeda, F. (2013). Corrosion resistance of CrN films produced by dc magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 150–156.
- Sánchez, A. (2009). *Evaluación de inhibidores de corrosión en flujos multifásicos en un medio ácido*. Universidad Bolivariana de Venezuela.
- Schaffer, J., Saxena, A., Antolovich, S., Sanders, T., & Warner, S. (1999). *The science and desing of engineering materials*.
- Schlichting, H., & Gersten, K. (2006). *Grenzschicht-Theorie*. Berlin: Springer.
- Schorr Wiener, M., Olvera-Martínez, M. E., Mendoza-Flores, J., & Genesca, J. (2013). Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO₂ y la determinación de la eficiencia de inhibidores corrosión. *Corrosión y Preservación de La Infraestructura Industrial*, 103–129. <https://doi.org/10.3926/oms.149>

- Scully, J. (1968). *Fundamentos de la corrosión*.
- Shackelford, J., & Güemes, A. (1998). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*.
- Shah, H. N., Jayaganthan, R., & Kaur, D. (2011). Influence of reactive gas and temperature on structural properties of magnetron sputtered CrSiN coatings. *Applied Surface Science*, 257(13), 5535–5543. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.030>
- Shan, L., Wang, Y., Zhang, Q., Zhang, Q., & Xue, Q. (2016). Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless Steel in seawater. *Wear*, 97–104.
- Shan, L., Zhang, Y. R., Wang, Y. X., Li, J. L., Jiang, X., & Chen, J. M. (2016). Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 26(1), 175–184. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64104-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64104-3)
- Shukla, V., Saini, H., Kumar, D., & Gupta, G. (2017). Corrosion studies of nanostructured AlN coating deposited on 23/8N Nitronic Steel by PVD method. *Materials Today: Proceedings*, 10216–10220.
- Silverman, D. (2004). The rotating cylinder electrode for examining velocity – sensitive corrosion – a review. *Corrosion*, 1003–1023.
- Sotelo, G. (1997). *Hidráulica General*.
- Stack, M. M., James, J. S., & Lu, Q. (2004). Erosion-corrosion of chromium steel in a rotating cylinder electrode system: Some comments on particle size effects. *Wear*, 256(5), 557–564. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00565-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00565-9)
- Technical noted. (2007). Study of Mass-Transport Limited Corrosion Using Pine Rotating Cylinder Electrodes. *Corrosion*, 003(Sep), 1–6.
- Toro, A., Sinatora, A., Tanaka, D., & Tschiptschin, A. (2001). Corrosion–erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater–quartz slurry. *Wear*, 1257–1264.
- Trautz, M. (1916). Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $Cv-3/2R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1–28.
- Valencia, A. (1998). *Transformaciones de fase en metalurgia*.
- Velasco, L. (2001). *Producción, caracterización microestructural y estudio de la*

resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de $NbxSi_yN_z$ depositados con el sistema UBM.

- Veprek, S. (1999). The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2401–2420.
- Versteeg, H., & Malalasekera, W. (2007). *Una introducción a la dinámica de fluidos computacional: el método de volumenn finito*. (Pearson, Ed.).
- Viegas, J., Rubesin, M., & Horstman, C. (1985). *On the use of wall functions as boundary conditions for two-dimensional separated compressible flows*.
- Villamizar, A. (2014). Aplicación de un modelo turbulento bidimensional para la simulación de flujo a superficie libre en un canal horizontal, 239. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/47755/1/1033710750.2015.pdf>
- Wang, M. X., Wang, J., Fan, X. Y., Wu, Z. G., Zhang, G. A., & Yan, P. X. (2007). Structure evolution and mechanical properties enhancement of Al/AlN multilayer. *Applied Surface Science*, 253(22), 8835–8840. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.039>
- Wang, Q., Zhou, F., Wang, X., Chen, K., Wang, M., Qian, T., & Li, Y. (2011). Comparison of tribological properties of CrN, TiCN and TiAlN coatings sliding against SiC balls in water. *Applied Surface Science*, 7813–7820.
- Wang, S. C., Yan, P., Wang, L., Xue, Q., & Zhang, G. (2008). Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films. *Applied Surface Science*, 255(8), 4425–4429. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.036>
- Wilcox, D. (1998). *Turbulence Modeling for CFD*. Anaheim: DCW Industries.
- Wo, P. C., Munroe, P. R., Li, Z., Jiang, Z. T., Xie, Z. H., Zhou, Z. F., & Li, K. Y. (2012). Factors governing the mechanical behaviour of CrSiN coatings: Combined nanoindentation testing and transmission electron microscopy. *Materials Science and Engineering A*, 534, 297–308. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.072>
- Wood, J. (2007). Tribo-corrosion of coatings: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5502–5521.
- Wu, G., Dai, W., Zheng, H., & Wang, A. (2010). Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating. *Surface and Coating Technology*, 205(7), 2067–2073.
- Wu, X., Li, J., Chen, J., Li, H., Wang, Y., & Shan, L. (2013). Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. *Surface and Coatings*

Technology, 226, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.034>

- Xaman, J., & Gijón-Rivera, M. (2016). *Dinámica de fluidos copmutacional para ingenieros*.
- Xiang-min, X., Hao, Z., Fei-fei, L., Zi-hao, Z., & Shu-wang, D. (2014). The properties of CrSiN coatings of different Si content. *Applied Mechanics and Materials. Applied Mechanics and Materials*, 4323–4326.
- Yadava, P., Sharma, S., & Manoj, B. (2018). Effect of linear velocity on sliding wear behavior of TiCN based cermets. *Materials Today: Proceedings.*, 17342–17349.
- Yamamoto, J., Sato, T., & Takeda, M. (2008). Structural analysis of (Cr_{1-x}Si_x)N coatings and tribological property in water environment. *Surface & Coatings Technology*, 167–172.
- Yangyang, C., Jun, Z., Aihua, L., Jianxin, D., & Haibing, C. (2011). Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31, 82–88.
- Zhong, X., Lu, W., Yang, H., Liu, M., Zhang, Y., Liu, H., ... Zeng, D. (2019). Oxygen corrosion of N80 steel under laboratory conditions simulating high pressure air injection: Analysis of corrosion products. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 162–170.
- Zhou, F., Chen, K., Wang, M., Xu, X., Meng, H., Yu, M., & Dai, Z. (2008). Friction and wear properties of CrN coatings sliding against Si₃N₄ balls in water and air. *Wear*, 1029–1037.
- Zong, G., Luo, Z., Chen, L., & He, C. (2015). Microstructure and indentation toughness of Cr/CrN multilayer coatings by arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 811–816.