

00550

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

2

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA PROTECCIÓN
CATÓDICA DE UNA ESTRUCTURA MEDIANTE
MÉTODOS NUMÉRICOS**

T E S I S
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

P R E S E N T A
JORGE AMADOR DEL PRADO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS

296345



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
SECRETARIA DE ASUNTOS DOCENTES
OFICIO: FQUI/DEP/SAD/091/01

ASUNTO: Dictamen del Comité Académico autorizando al alumno para presentar su examen de grado.

BIOL. FRANCISCO INCERA UGALDE
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION
DEL POSGRADO.
Presente.

Por este conducto comunico a usted que el Consejo Interno de Posgrado de esta Facultad, conoció y aprobó todas y cada una de las Actas de Evaluación de Trabajo Académico de Doctorado del **M. en M. JORGE AMADOR DEL PRADO**, alumno del Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química), con número de expediente 56804, y que dichas Actas de Evaluación corresponden a lo indicado en el plan de estudios respectivo, aprobado por el H. Consejo Universitario, por lo que el mencionado alumno puede presentar su Examen de Grado.

Sin otro particular, agradezco su atención y le envío un cordial saludo.

Atentamente.
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., a 15 de febrero del 2001.

LA SECRETARIA DE ASUNTOS DOCENTES

DRA. GLORIA PÉREZ CENDEJAS DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO
SECRETARIA DE
ASUNTOS DOCENTES

NO. 147 50 QUINTA

02 11 61 023 10.

70-337 02 11 61 023

c.c.p. Sra. Patricia Vargas Valencia.- Jefe del Departamento de Control
Escolar.
Alumno.

JGG/GPC/lrdb



**FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

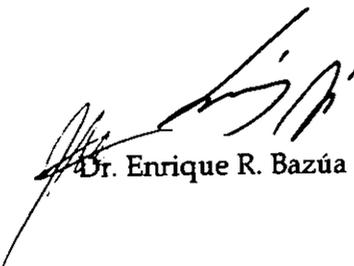
Me es grato informarle que el alumno M. EN C. JORGE AMADOR DEL PRADO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Ramiro Pérez Campos (CCF)
Primer Vocal:	Dr. Enrique Martínez Martínez (IMICORR)
Segundo Vocal:	Dr. Julio Juárez Islas (IIM)
Tercer Vocal:	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario:	Dr. Esteban García Ochoa (IIE)
Primer Suplente:	Dr. Guillermo Hernández Duque (U. Mayab, Yuc.)
Segundo Suplente:	Dr. Jorge Ibañez Cornejo (U: Iberoamericana)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 24 de abril del 2000.

El Director



Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

Dedicatoria:

A mis hijas María Andrea y Marisol, a mi hijo Jorge y a mi esposa Maria que siempre me recuerdan que la vida tiene su tiempo y oportunidad y que si uno no "vive" ese momento este no regresará, gracias por recordármelo en todo momento.



A mis padres: Maria de los Angeles del Prado, Ricardo Amador Martinez, a mis hermanos: Norma, Laura, Ricardo, Alejandro, Patricia, María.

"A veces sentimos que lo que hacemos es tan sólo una gota en el mar, pero el mar sería menos si le faltara esa gota."

Madre Teresa

Agradecimientos:

Para mi hermano Alejandro Amador del Prado por su valiosa ayuda y motivación:

Los hombres que construyen el futuro son aquellos que saben que las cosas más grandes están todavía por venir, y ellos mismo ayudarán a ocasionarlas. Sus mentes están iluminadas por el resplandor de la esperanza. Nunca se detendrán por la duda. No tienen Tiempo.

Elvin J. Evans

A mi asesor Dr. Joan Genescá Llongueras por sus valiosos comentarios, recomendaciones y experiencia compartida para lograr terminar este trabajo de tesis.

"Cada virtud sólo necesita un hombre, pero la amistad necesita dos".

Montaigne

CONTENIDO

RESUMEN	i
I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- GENERALIDADES	6
II.1 Método de Diferencias Finitas (FDM)	11
II.2 Método de Elemento Finito (FEM)	14
II.3 Método de Elemento frontera (BEM)	18
II.4 Comparación entre los métodos numéricos (FDM, FEM, BEM)	26
III.- MODELACIÓN	28
III.1 Medios Homogéneos e isotrópicos	28
III.2 Medios heterogéneos y ortotrópicos	32
III.3 Solución a la ecuación de <i>Laplace</i> y <i>Darcy</i> por el método de diferencias finitas	35
III.4 Aplicación del método de diferencias Finitas por medio de PROCATSIM	39
III.5 Ejemplos de Aplicación de PROCATSIM	42
III.6 Programa Computacional	44
IV.- RESULTADOS	50
IV.1 Análisis de resultados	55
V.- CONCLUSIONES	59
ANEXOS		
Anexo 1.- Matemáticas de la teoría de potencial	62
Anexo 2.- Métodos Numéricos	65
Anexo 3.- Analogía entre los campos potenciales térmico y electroconductor	83
Anexo 4.- Programa de cálculo de PROCATSIM	84
Anexo 5.- Ayudas y utilerías	94
Anexo 6.- Tomografía de la resistencia eléctrica	96
BIBLIOGRAFÍA	98

Resumen

El objetivo de esta investigación fue desarrollar un método que nos permita predecir la distribución del potencial electroquímico en sistemas que estén compuestos ya sea de un electrolito homogéneo u ortotrópico, teniendo como motivación disminuir los efectos de la corrosión por la selección de materiales, la configuración geométrica y en el diseño de sistemas protección catódica (basados en unas cuantas fórmulas y reglas).

El método emplea la técnica numérica de diferencias finitas para resolver la ecuación de *Laplace* y de *Darcy* tomando en cuenta la cinética del electrodo. Se escribió el programa en Turbo Pascal 7 en ambiente Windows lo cual facilitó la interpretación de resultados así como la utilización de ventanas de ayuda que permiten al usuario un mejor conocimiento del problema de la corrosión y la protección catódica. El programa es capaz de analizar los diseños de sistemas de protección catódica en dos y tres dimensiones.

I.- INTRODUCCIÓN

La utilización de las computadoras se ha incrementado en todas las áreas de investigación científica, debido en gran medida a que cada dos años han duplicado su poder y disminuido a la mitad su costo. En el campo de la corrosión las computadoras se han usado en la creación de bases de datos, en la determinación de velocidades de corrosión, inspección y control, modelación de la corrosión galvánica y protección catódica, así como en sistemas expertos.

Las computadoras utilizadas para la creación de un sistema de base de datos, se inició a finales de los años setenta, y donde se discutió por primera vez su uso, para la recopilación y almacenaje de datos de corrosión, fue en la Conferencia Regional del Oeste de la NACE⁽¹⁾.

En la actualidad ya existen programas que nos permiten elaborar bases de datos, un ejemplo de éste, es el paquete⁽²⁾ desarrollado para ayudar al ingeniero en corrosión, en el diseño y mantenimiento de sistemas de protección catódica. El programa facilita la entrada de datos mediante un teclado o un colector automático de datos y proporciona diferentes opciones para investigar y analizar datos relacionados a la protección catódica. También existen paquetes que se utilizan como base de datos, un ejemplo de éste es el desarrollado en Alemania⁽³⁾ (*DECHEMA*), el cual proporciona información del comportamiento de corrosión de los materiales de construcción en diferentes áreas de la industria.

En lo que respecta a la utilización de las computadoras para evaluar velocidades de corrosión, éstas utilizan programas que calculan las velocidades de corrosión a partir de una serie de datos como son: resistencia, pérdida de peso, resistencia de polarización lineal, método de extrapolación de *Tafel*, etc. Estos programas⁽⁴⁾ pueden calcular las velocidades de corrosión y los parámetros electroquímicos a partir de los datos de polarización para una gran variedad de sistemas. Estos sistemas incluyen los controlados por activación, (ácidos fuertes, agua de mar, y otros medios), sistemas controlados por difusión, reacciones de reducción y pasivación. Las constantes de *Tafel* se usan en el programa para determinar el mecanismo de inhibición y calcular la velocidad de disolución del metal a cualquier potencial aplicado. Estos programas requieren de tan solo algunos minutos para ejecutarse y se necesitan tan solo 3.5 Kb de memoria, lo cual hace posible que dichos programas pueda usarse en cualquier computadora.

Una de las tareas mayores en el control y monitoreo de la corrosión tiene que ver con la adquisición de datos eléctricos o electroquímicos, la realización de cálculos repetitivos, hacer mediciones y manipulaciones de datos. Estas tareas llegan a convertirse en un trabajo rutinario para el ingeniero en corrosión. Afortunadamente las computadoras han demostrado ser el medio ideal para llevar a cabo estas tareas repetitivas.

El monitoreo de la corrosión se compone de diversos elementos⁽⁵⁾ (Figura I.1). Existe una interfase entre el mundo real (analógico) y la computadora (digital). Durante el proceso de adquisición de datos, se realiza la lectura de variables como pueden ser la temperatura, presión o corrientes eléctricas en el caso de la corrosión; las señales también pueden salir de la interfase, a menudo para propósitos de control, como en el encendido de un dispositivo o la aplicación de un estímulo eléctrico (técnica electroquímica). Los datos adquiridos por la

computadora personal pueden ser almacenados o graficados para su análisis y manipulación posterior.

El monitoreo es aplicable en plantas de potencia y es realizado usando una probeta la cual es insertada en la corriente del proceso, y la computadora se utiliza para la conversión de las señales de la probeta (analógicas) a velocidades de corrosión (digitales).

A partir de la medición de resistencias se obtienen los valores de la pérdida de metal entre dos mediciones sucesivas y entonces es posible calcular la velocidad de corrosión promedio. Este sistema se puede aplicar a condensadores de vapor.

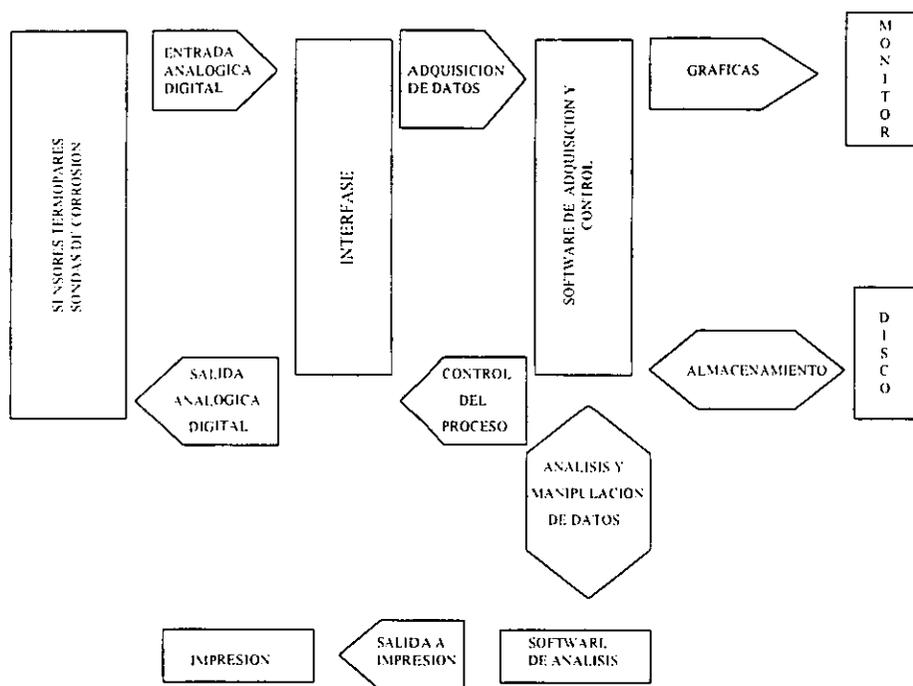


Figura I.1.- Diagrama esquemático de elementos de *software* y *hardware* que permiten el monitoreo de la corrosión⁽⁵⁾.

El modelaje en el campo de la corrosión se ha aplicado a la simulación de curvas de polarización, la corrosión galvánica y a la protección catódica (PC). en esta última se ha buscado mejorar los métodos tradicionales en el diseño de sistemas de protección catódica ya que en el diseño se hacen suposiciones de: eficiencia del recubrimiento, requerimientos de densidad de corriente y corrientes de salida basados en fórmulas de resistencia del ánodo. Para aplicar estos resultados a sistemas reales se requiere de grandes extrapolaciones de datos así como el uso de grandes factores de seguridad, lo que lleva a correcciones y mantenimiento del sistema de protección.

Los sistemas que son sobre diseñados, desperdician material y energía, además de causar daños a los recubrimientos o a la estructura si no es apropiadamente regulada. Y si los sistemas son diseñados deficientemente, éstos no proporcionarán el nivel de Protección Catódica, necesario para aminorar el proceso de corrosión.

Debido a que los valores de potencial le indican al "Ingeniero en Corrosión" si una estructura está adecuadamente protegida, se han hecho esfuerzos tempranos para resolver de manera analítica la ecuación de *Laplace* ya que es la ecuación que gobierna la distribución de potencial en celdas electroquímicas con valores de conductividad constante, obteniéndose buenos resultados en casos limitados de geometrías sencillas y con propiedades homogéneas del material. Sin embargo, las geometrías sencillas rara vez se encuentran en el mundo real y las propiedades electroquímicas del material no son constantes con los cambios de potencial y de corriente. Por lo que el uso de técnicas de modelado por computadora utilizando métodos numéricos se han aplicado a sistemas de protección catódica y en corrosión galvánica. En esta última se busca mediante la modelación, obtener la distribución de corriente la cuál ayuda a determinar la velocidad de corrosión. Y en la protección catódica, se modela la distribución de corriente, para determinar la eficiencia del sistema de protección catódica. Los métodos numéricos que se han utilizado en la modelación son: El método de diferencias finitas (FDM), método de elemento finito (FEM) y el método de elemento frontera (BEM).

Hasta ahora sólo se han mencionado algunos ejemplos de como la computadora está siendo utilizada en la Corrosión, pero es justo decir que existen más aplicaciones que pueden añadirse a las anteriores.

La solución de problemas técnicos del mundo real requieren más que la simple manipulación de datos a alta velocidad. Muchos problemas de corrosión son resueltos por expertos en corrosión que tienen un gran conocimiento. Sus decisiones se basan parcialmente sobre su "experiencia", en los datos generados en el laboratorio y sobre un juicio personal, de tal forma que obtienen la mejor solución. En cualquier caso, es la experiencia la que en muchos casos es necesaria para resolver los problemas de corrosión. Por consiguiente, se está haciendo un intento por escribir programas de computación que sean capaces de generar respuestas o soluciones a problemas complejos de corrosión. Por lo que se está haciendo necesario explotar aún más, las capacidades de la computadora y llegar a que ésta "piense por sí misma", (por ejemplo investiga a través de los archivos de la base de datos, compara opciones y toma decisiones). En este punto, la solución a problemas complejos de corrosión puede intentarse utilizando el poderoso pensamiento de la computadora. Esta idea constituye la base de la inteligencia artificial. Lo cual nos lleva a pensar que las computadoras puedan ser utilizadas como sistemas expertos.

Estos sistemas expertos son una forma de inteligencia artificial que imita el proceso de tomar una decisión de un experto. Un sistema experto hace posible que un experto comparta su experiencia en un cierto campo, con una persona que no sea experta por medio de la computadora, y el éxito de un sistema experto es el hacer posible que un usuario pueda obtener soluciones a problemas, a través de una sesión iterativa con la computadora.

Un ejemplo de un sistema experto es el *CP Diagnostic*⁽⁶⁾, el cuál ha sido desarrollado por la armada de los Estados Unidos, para resolver problemas en sistemas de protección catódica con ánodos de sacrificio o con corriente impresa. El sistema experto está diseñado para trabajar en conjunto con un sistema de base de datos, el cual almacena la información de datos de campo para sistemas de protección catódica y señala las áreas problemáticas. Cuando un mal funcionamiento es detectado, el sistema experto realiza preguntas al usuario y consulta su base de datos para determinar los síntomas del problema y dar posibles soluciones al problema. En la figura 1.2. se tiene el esquema de organización de un sistema experto.

Como se ha podido leer en los anteriores párrafos es incuestionable el gran avance que ha tenido el uso de las computadoras en el campo de la corrosión, y la ayuda que presta ha permitido mejorar el trabajo y la productividad del ingeniero en corrosión. Aunque esta productividad podría incrementarse más si las computadoras fueran más utilizadas para la creación de sistemas expertos, en problemas relacionados con la corrosión.

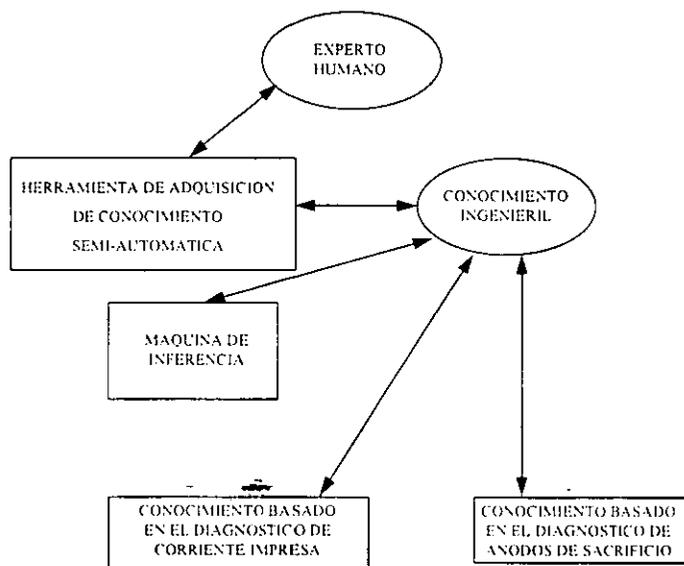


Figura 1.2.- Esquema de la organización de un sistema experto ⁽⁶⁾.

En México prácticamente y salvo casos aislados no se ha explotado en su totalidad el uso de la computadora en el área de corrosión (sobretudo en áreas como la simulación y los sistemas expertos). debido probablemente a la gran carencia que padecemos de especialistas que puedan dominar las disciplinas necesarias para poder hacerlo.

En la presente tesis se busca iniciar y desarrollar la disciplina del *análisis computacional de la corrosión*, por lo que se han planteado los siguientes objetivos:

- ◆ Creación y desarrollo de un programa computacional que nos permita determinar la distribución de potencial de una estructura de acero en un sistema de protección catódica.
- ◆ Mediante la modelación poder analizar un sistema de protección catódica en dos y tres dimensiones.
- ◆ Que el programa pueda ser ejecutado en una computadora personal.
- ◆ El uso de un paquete computacional que fuera "amigable" y didáctico.

La simulación de las distribuciones de potencial electroquímico y corriente en un sistema de protección catódica estuvo motivada en tratar de disminuir los efectos de la corrosión por la selección de materiales, la configuración geométrica y el diseño de sistemas de protección catódica que utilizan unas cuantas fórmulas combinadas con algunas reglas.

El método numérico utilizado emplea la técnica numérica de diferencias finitas para resolver la ecuación de *Laplace* y de *Darcy*, tomando en cuenta la cinética del electrodo.

II.- GENERALIDADES

El interés en la predicción cuantitativa de la distribución de potencial y corriente eléctrica en un medio conductor ha existido desde hace 50 años, con algún antecedente matemático desde el siglo pasado. Habiéndose llevado a cabo diferentes aproximaciones para resolver el problema de la distribución de potencial, éstas aproximaciones son clasificadas en los siguientes métodos: analíticos, gráficos y numéricos.

Métodos Analíticos

Las primeras referencias que proporcionaron una base para el trabajo moderno en el campo de la corrosión, irónicamente no tuvieron la intención de aplicarse a ésta. *Dwight*⁽⁷⁾ realizó trabajos con la resistencia de los suelos. Su trabajo se basó en expresiones matemáticas para capacitancia de elementos en medios dieléctricos. Él comparó correctamente la analogía que existe entre la resistencia en un medio conductor y usando las reglas de simetría extendió la solución para arreglos de barras y placas enterradas. La resistividad (uniforme) del suelo fue empleada, pero no tomó en cuenta los efectos locales (polarización) en la interfase suelo/metal.

Una década después *Sunde*⁽⁸⁾ estudiando el mismo tema, el efecto de la geometría en la conducción en tierra, formula una ecuación diferencial para describir el potencial de campo debido a una fuente de corriente infinitesimal en un medio conductor. Por integración de la corriente sobre la longitud o superficie de un conductor particular y usando una suposición de "dispersión" de corriente uniforme sobre el conductor, la distribución de potencial sobre el conductor fue derivada y la "resistencia del ánodo" fue definida. *Sunde* entonces consideró el fenómeno de "resistencia recíproca", a la interferencia debida a la localización simétrica de múltiples electrodos, una consideración geométrica importante. Este trabajo, sin embargo, fue limitado nuevamente a geometrías específicas y electrodos no polarizados. El trabajo de *Sunde* así como el de *Dwight* han llegado a ser considerados en la industria de la protección catódica como "clásicos".

Cochran⁽⁹⁾ y otros han continuado estos estudios, pero aplicando técnicas computacionales para resolver las ecuaciones tradicionales de *Dwight* y *Sunde*. A pesar de que aquellas aproximaciones no consideran la cinética de polarización de los electrodos, son capaces de obtener resultados precisos; excepto en sistemas "macroscópicos", donde las dimensiones son grandes la polarización y la conductividad del electrólito son bajas. En una serie de artículos⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ a comienzo de los años cuarenta *Kasper* utilizó los fundamentos de la teoría eléctrica para calcular la distribución de corriente en sistemas de electrodeposición. Aparentemente, esta es la primera aplicación de la teoría eléctrica a problemas electroquímicos. *Kasper* en su primer artículo⁽¹⁰⁾ describió la teoría matemática del potencial. Esto no debe confundirse con la "teoría de potencial mixto", la cuál fue desarrollada más tarde con aplicación únicamente a la electroquímica. La teoría de potencial ocupa la mayor parte de los campos de la física, y no explica las leyes físicas involucradas, más bien describe los efectos de la geometría en la manifestación de fenómenos particulares a través del sistema. La teoría de potencial fue descrita en términos generales en la

distribución de energía potencial entre límites espaciales, los cuales representan los diferentes niveles de energía potencial. En aquella aplicación, *Kasper* observó las siguientes restricciones:

- ◆ El medio (el electrolito) exhibe un comportamiento de conducción lineal (ley de conducción *Ohm-Fourier*).
- ◆ El electrolito es eléctricamente homogéneo e isotrópico.
- ◆ El flujo de corriente a través de la superficie del electrolito no altera la naturaleza equipotencial del electrodo.
- ◆ Una discontinuidad en el potencial puede existir a través del límite del electrodo debido al paso de corriente, pero la discontinuidad deberá ser uniforme sobre la superficie del electrodo.

De estas restricciones, únicamente la equipotencialidad del electrodo es físicamente irreal. *Kasper* aportó la evidencia de que existía un fenómeno de polarización al considerar una discontinuidad de potencial en la superficie del electrodo la cual fue una consideración novedosa. *Kasper* aplicó estas matemáticas al flujo de corriente entre placas paralelas, cilindros y esferas concéntricas (Figura II.1).

La parte matemática de este estudio se presenta en el apéndice A de esta tesis. En esos casos, la suposición del potencial de electrodo uniforme fue válida debido a la simetría de esos problemas. En artículos posteriores *Kasper* aplicó estas matemáticas a un número de geometrías no simétricas. Llevando las soluciones conforme a la suposición del electrodo equipotencial. El posteriormente discutió el problema de electrodos no equipotenciales como límites del medio para lo cual la ecuación de *Laplace* describe la distribución de potencial y clasificó las condiciones frontera de manera matemática.

Kasper⁽²⁹⁾ describió un número de condiciones frontera genérico para los problemas de campo representados por la ecuación de *Laplace* (ecuación que representa la distribución de potencial):

1) La especificación de potencial constante sobre una porción de la frontera se conoce como condición frontera *Dirichlet*, que matemáticamente es descrita como problema-valor de primer límite. en la teoría de Potencial. En la región del modelaje electroquímico, esto podría ser exhibido por un potencial controlado por un sistema de corriente impresa, o por un metal electrolítico no polarizado, como el comportamiento aproximado que tiene la polarización anódica del zinc.

2) Al flujo de corriente constante se le conoce como condición límite de *Neumann*, siendo un problema-valor de segundo límite. Esto es ejemplificado por un sistema de protección catódica por corriente impresa.

3) Una combinación de estas dos condiciones frontera en el mismo problema es llamada problema-valor de límites mixtos.

4) Un problema con condiciones puramente de *Neumann* no tiene una solución única. El problema puede auxiliarse prescribiendo una relación entre la corriente aplicada en la frontera y el potencial de polarización. Si existe una relación lineal ($i_p = k \phi$), el problema es referido como problema-valor de tercer límite. Esta situación puede describir el comportamiento de polarización de metales de electrodo reales únicamente dentro de unas cuantas decenas de milivolts del potencial reversible.

5) Cuando la relación entre el flujo de corriente a través de la frontera y el potencial sobre esta frontera no obedece una relación lineal, el problema es llamado problema-valor de frontera no lineal, y aquí es referido como problema-valor de cuarto límite de la teoría de potencial. Esto representa el caso general del comportamiento de polarización electródica. Por lo que las curvas de polarización de los metales en el medio corrosivo son utilizadas en esta clase de frontera. Estas se pueden generar por un método potenciodinámico o galvanostático. El hecho de que las curvas de polarización estén en función del tiempo complica el modelado, ya que es difícil que el análisis numérico pueda simular todas las condiciones que experimentan las estructuras en servicio.

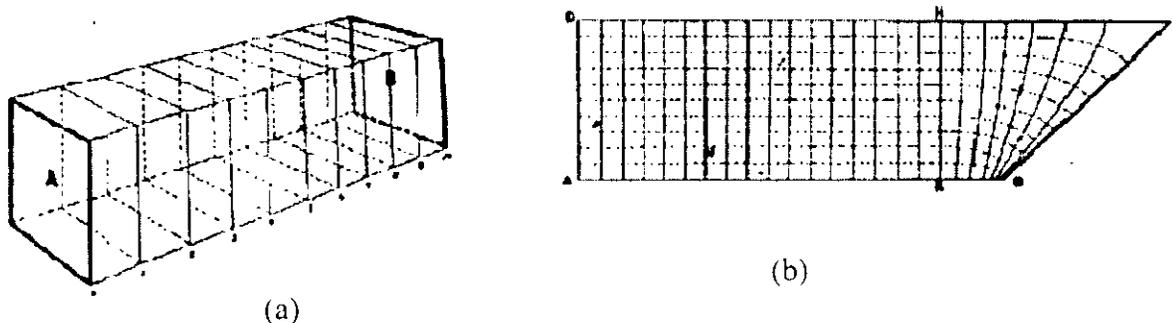


Figura 11.1.- (a) Seccionamiento para formar un conductor finito lineal.
 (b) Superficies Equipotenciales y líneas de corriente de un arreglo para un cátodo inclinado ⁽¹⁰⁾.

También *Kasper* discutió el efecto de la polarización sobre la distribución de corriente, pero sus trabajos posteriores utilizando geometrías particulares se continuaron basando en la suposición de electrodos equipotenciales.

La serie de artículos de *Kasper*⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ fueron, sin duda, la aplicación más rigurosa de las matemáticas al fenómeno electroquímico en esas fechas y en décadas posteriores.

Wagner y *Waber* continuaron los trabajos de *Kasper* pero dirigidos a aplicaciones prácticas. *Wagner* aplicó las matemáticas usadas por *Kasper* en varios tipos de geometría observando los efectos de las geometrías, la polarización y los efectos del tamaño. Subsecuentes trabajos⁽¹⁵⁾ se dedicaron a la importancia de un "parámetro de polarización" el cuál se definió como el producto

de la conductividad del electrolito y la pendiente de la curva de polarización catódica ($K_c = \sigma$ hc), identificada anteriormente por *Kasper*⁽¹²⁾, *Hoar* y *Agar*⁽¹⁶⁾. Él aplicó el parámetro de polarización a sistemas de geometrías simples con polarización lineal en fronteras de metales, comparando el parámetro de polarización (K_c) con las dimensiones características del sistema. *Wagner* llegó a tabular las dimensiones características de varias geometrías, escribiendo expresiones para densidades de corriente en el sistema. Estas relaciones fueron formas alternas de las expresiones derivadas por *Dwight* y *Sundae* pero tomando en cuenta la polarización del electrodo.

Waber y sus colegas⁽¹⁷⁻²¹⁾ aplicaron los aspectos pragmáticos del trabajo anterior a geometrías simples. La serie de artículos consideran varias geometrías con la adición de combinaciones complejas de la polarización del electrodo. Mientras que en el trabajo de *Waber* se aplicó las matemáticas a casos físicos de importancia práctica, debe recordarse que su estudio se limitó a geometrías simples y considerando un comportamiento de polarización lineal.

Parrish y *Newmann*⁽²²⁻²³⁾, dieron soluciones a geometrías simples incluyendo un comportamiento lineal (polarización de *Tafel*) y densidad de corriente límite por difusión. Los aspectos cinéticos de la difusión fueron aplicados para predecir la densidad de corriente requerida para mantener un potencial de electrodo dado (polarización) como una función del tiempo, con la conclusión de que i es aproximadamente igual a $1 / (t)^{1/2}$.

Alkire y colegas⁽²⁴⁻²⁶⁾ contribuyeron al desarrollo de la predicción de la corriente y distribución de potencial en geometrías simples, pero incluyendo las regiones de *Tafel*, difusión y la cinética de electrodo activo/pasivo. Derivaron una ecuación diferencial a partir del principio de conservación de carga en el electrolito e imponiendo una forma analítica a las condiciones frontera y resolvían el problema con los valores frontera mediante el uso de computadoras. *Gal-Or*, *Raz* y *Yahalom*⁽²⁷⁾ usaron la técnica clásica de separación de variables para tratar sistemas de corrosión circulares, evaluando la corriente dentro de aquellos sistemas.

La revisión bibliográfica de los métodos analíticos usados para predecir la distribución de potencial y corriente, señalan deficiencias en los trabajos anteriores, básicamente en dos puntos:

- 1) Solo se aplican a casos simples, ya que la configuración geométrica de los electrodos es finita (arreglos simples) y no pueden aproximarse a geometrías generales.
- 2) Solo se llegó a establecer un comportamiento de polarización lineal, lo cual sólo es válido a 0.1 mV del potencial de corrosión.

Métodos Gráficos

Los métodos gráficos para la solución de la ecuación de *Laplace* han sido descritos por *Moon* y *Spencer*⁽²⁸⁾. Los métodos describen el procedimiento de división de la región dentro de "cuadrados curvilíneos" equiaxiales, los cuales el dibujante crea por la subdivisión de las regiones en líneas equipotenciales hasta que ellas son verdaderamente equiaxiales. Este método se ha aplicado regularmente a geometrías complicadas pero solamente se aplica cuando se tiene un potencial fijo como condición límite.

Puesto que este método no sirve en condiciones límite, con flujo de corriente, ha resultado inadecuado para aplicaciones electroquímicas.

Métodos Numéricos

Las soluciones analíticas obtenidas en los problemas electroquímicos sólo fueron obtenidas para sistemas con geometrías sencillas y con ciertas condiciones frontera, siendo su aplicación muy limitada a casos reales. Por lo que para sistemas muy complejos se ha necesitado del uso de técnicas numéricas, las cuáles están basadas sobre la solución aproximada de una o varias ecuaciones que describen un problema físico (ver apéndice B). En el diseño de un sistema de protección catódica se han empleado los métodos numéricos de diferencias finitas (FDM), el método de elemento finito (FEM), y el método de elemento frontera (BEM), los cuales buscan dividir los sistemas "complejos" en componentes individuales, o "elementos", cuyo comportamiento pueda conocerse sin dificultad, y a continuación reconstruir el sistema original para estudiarlo en su totalidad. Para aplicar los anteriores métodos numéricos se necesitan tres etapas:

- ◆ Generación de un modelo.
- ◆ Solución de las ecuaciones.
- ◆ Empleo de un procesador.

Generación de un modelo

Antes de calcular la distribución de potencial en una celda de corrosión, la geometría del sistema de corrosión deberá representarse matemáticamente, tal que ésta pueda ser procesada por una computadora.

Esto es ejecutado por un programa generador de modelos, el cuál despliega gráficamente la geometría por un elemento malla y calcula la posición de los elementos para más tarde calcular las distribuciones de potencial.

Solución de las ecuaciones

Los cálculos de los potenciales se llevan a cabo por la solución de ecuaciones lineales simultáneas. Algunas ecuaciones se resuelven por álgebra matricial.

Empleo de un procesador

Después de que se obtiene la distribución de potencial, el examen de cientos de potenciales, uno para cada nodo, requiere de una representación gráfica. Esta tarea es ejecutada por un procesador, el cual gráfica líneas iso-potenciales o iso-densidades de corriente contra la base del elemento malla.

La exactitud del análisis numérico se verá influenciado por:

- ◆ Las condiciones frontera
- ◆ Tamaño de la malla
- ◆ Difusión del potencial

Condiciones límite

Las condiciones límite en el análisis numérico son las curvas de polarización de los metales en el medio corrosivo. Las curvas de polarización pueden generarse por varios métodos, ya sea potenciodinámico o galvanostático, etc. El método apropiado para producir las condiciones límite depende de las aplicaciones. Para un sistema de protección catódica por corriente impresa con un mecanismo de control de potencial, el método potencioestático debe usarse. Para corrosión galvánica y protección catódica con ánodos de sacrificio, el método galvanostático es el adecuado. La regla general en la determinación del método es que la curva de polarización pueda ser generada en condiciones muy cercanas a las condiciones de servicio tanto como sea posible.

Tamaño de la malla

La exactitud del análisis numérico se puede ver afectada por el tamaño del elemento seleccionado en la malla. Mallas más finas producen resultados más exactos, pero requieren mayores tiempos de cálculo.

Difusión de potencial

La difusión de potencial es un fenómeno que se produce entre dos puntos en el medio ambiente, cuando hay una diferencia en las concentraciones iónicas. Por lo que se debe verificar si la difusión de potencial es despreciable en el electrólito de trabajo. Este será despreciable si es del orden de varios milivolts, los cuáles son pequeños en comparación al voltaje IR producido por la corriente galvánica.

II.1 Método de Diferencias Finitas (FDM)

El método de diferencias finitas es una técnica numérica que se comenzó a utilizar desde 1720 por *Bernoulli* para resolver problemas de campo. Este método numérico ha sido aplicado en el campo de la corrosión para resolver la ecuación de *Laplace* ($\nabla^2 \phi = 0$), ya que esta ecuación, representa la distribución de potencial en celdas electroquímicas.

El método de diferencias finitas consiste en representar las variaciones continuas de potencial por una serie de valores discretos que representan la región (electrólito). El electrólito se "representa" por un arreglo de puntos o nodos a través de los cuales es obtenida la distribución de potencial (Figura II.2). Estos nodos son numerados desde i hasta n , y están conectados por elementos resistivos que representan al electrólito. Todos los nodos interiores obedecen la ley de *Kirchoff*, por lo que el potencial en los nodos interiores es igual al promedio de los potenciales adyacentes. El potencial en un nodo localizado en la superficie del cátodo se calcula utilizando la ecuación de *Poisson* ($\nabla^2 \phi + ip/s = 0$). Donde ip es la corriente de polarización que puede entrar o salir de la superficie del cátodo y que se determina a partir de la curva de polarización del sistema que se estudia. También se deben especificar las condiciones límite, las cuales normalmente son los valores de la función (potencial), en las fronteras del sistema físico. Estas condiciones límite son necesarias para permitir al modelo converger a una solución.

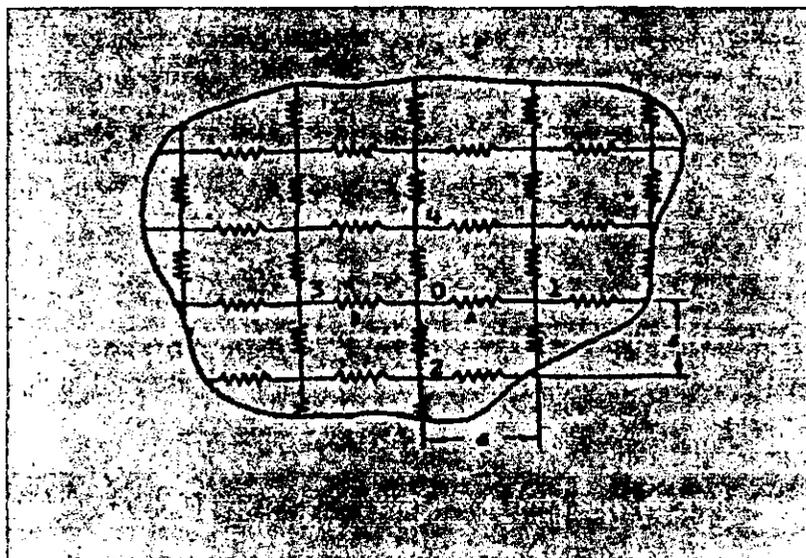
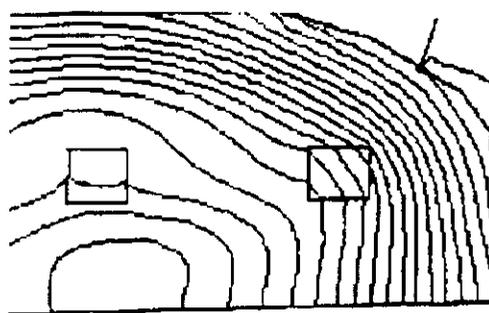


Figura II.2 Representación del electrolito por diferencias finitas en dos dimensiones.

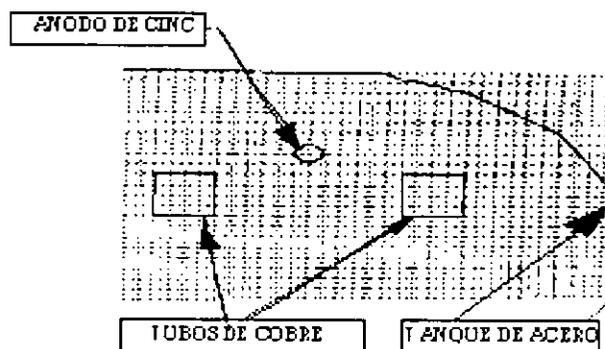
El método de diferencias finitas ha sido aplicado por *Smyrl y Newmann*³⁰ y *Doig y Flewitt*³¹ para evaluar la distribución de potencial en pares galvánicos. *Doig y Flewitt* evaluaron la distribución de potencial para un par de corrosión galvánico con electrodos coplanares lineales y semi-infinitos; la geometría del par de corrosión que se seleccionó tuvo como intención simular la corrosión intergranular, la cual es debida a la precipitación de una segunda fase ó por la segregación de un soluto selectivo en los límites de grano debido a un tratamiento térmico de relevado de esfuerzos. Si bien los detalles de sus esquemas de solución no han sido proporcionados, se puede señalar que éstos tienen limitaciones en el comportamiento de polarización exponencial (*Tafel*).

Strommen y Roland⁽³²⁾ realizaron otros intentos para resolver por diferencias finitas los problemas de corrosión galvánica, si bien las condiciones límite que ellos utilizaron no fueron del todo correctas ya que supusieron densidades de corriente constantes y uniformes sobre el cátodo además de fuentes de corriente con variación lineal de potencial sobre el ánodo.

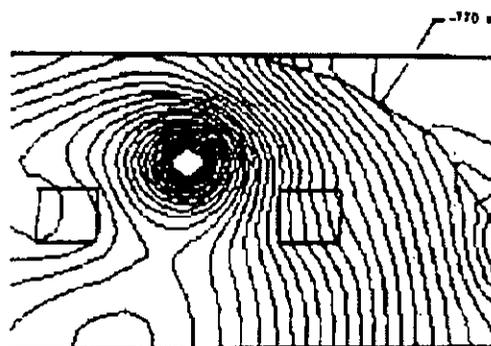
R. Munn⁽³³⁾ desarrolló un software llamado GALVANALYSIS que utiliza el método de diferencias finitas para resolver la ecuación de *Laplace*, el cual permite incorporar y determinar los parámetros de polarización del metal/electrolito además de crear modelos matemáticos en dos dimensiones. Este programa resuelve una serie de ecuaciones simultáneas, las cuales son obtenidas a partir de la ecuación de Laplace, (las cuales consideran cada punto que ésta dentro del electrolito). La solución de estas ecuaciones se lleva a cabo por un proceso iterativo conocido como el de *Gauss-Seidel*, (considerado como el más apropiado para ecuaciones del tipo de *Laplace*). *Munn* en su trabajo modeló un tanque (Figura II.3), el cual contenía agua de mar, dentro del tanque existían unas tuberías de cobre por las cuales fluía agua caliente, con el fin de conservar ciertas especies marinas. La simulación que llevó a cabo resolvía la pregunta de donde colocar los 4 ánodos de cinc, para llevar a cabo la protección por ánodos galvánicos.



DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL EN EL TANQUE SIN PROTECCIÓN CATÓDICA



MODELO DEL TANQUE CON LAS TUBERÍAS DE COBRE Y LOS ÁNODOS DE ZINC EN EL TANQUE DE ACERO



DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL EN EL TANQUE CON PROTECCIÓN CATÓDICA

Figura 11.3 Simulación por FDM de un tanque de almacenamiento⁽³³⁾.

II.2 Método de Elemento Finito(FEM)

El método de elemento finito convierte el manejo de ecuaciones diferenciales en un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales, y su gran aceptación se debe principalmente a la facilidad con que estas ecuaciones pueden reunirse y resolverse por computadora.

A diferencia del método de diferencias finitas (FDM), el cuál concibe la región de solución como un arreglo de puntos de malla, el método de elemento finito concibe la región de solución como un compuesto de partes pequeñas, de subregiones o elementos interconectados.

La solución de un problema continuo por elemento finito siempre sigue un proceso ordenado por etapas:

1.- Discretizar lo continuo. La primera etapa es dividir lo continuo o región solución en elementos. Una variedad de formas de elementos pueden usarse, el número y tipo de elementos usados en un problema nacen del juicio ingenieril (ver figura II.4).

2.- Seleccionar las funciones de interpolación. La próxima etapa es asignar nodos a cada elemento y entonces mostrar el tipo de función de interpolación que representa la variación de la variable de campo sobre el elemento. La variable de campo puede ser escalar o un vector o un tensor de orden mayor. Con frecuencia se seleccionan polinomios como funciones de interpolación para las variables de campo porque son fáciles de diferenciar e integrar. El grado del polinomio seleccionado depende del número de nodos asignados al elemento, la naturaleza y número de incógnitas de cada nodo, los requerimientos de continuidad impuestos a los nodos y a las fronteras de los elementos. La magnitud de la variable de campo así como la magnitud de sus derivadas pueden ser las incógnitas en los nodos.

3.- Encontrar las propiedades de los elementos. Una vez que el modelo del elemento finito ha sido establecido (esto es, los elementos y sus funciones de interpolación han sido seleccionadas), se está listo para determinar las ecuaciones de matrices que expresan las propiedades de los elementos individualmente. Para esta tarea se utilizan una de las cuatro aproximaciones: aproximación directa, variacional, de pesos residuales o la aproximación de balance de energía.

La aproximación variacional es frecuentemente la más conveniente, pero para cualquier aplicación la aproximación depende enteramente de la naturaleza del problema.

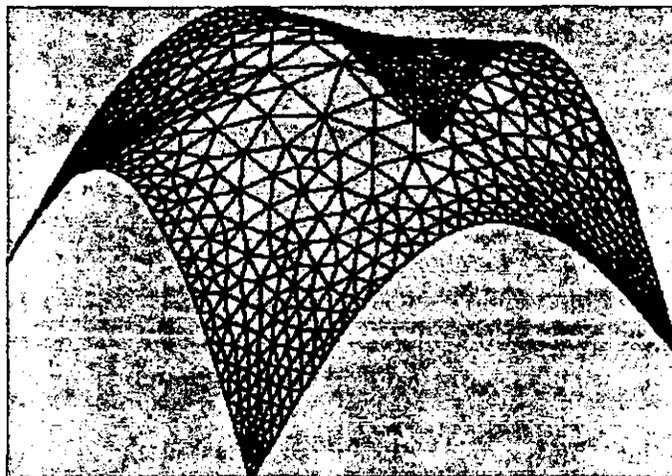


Figura II.4 Uso de elementos triangulares en el método de elemento finito.

4.- Ensamblar las propiedades del sistema para obtener el sistema de ecuaciones.

Para encontrar las propiedades de todo el sistema modelado por el trabajo de elementos se debe "ensamblar" todas las propiedades de los elementos. En otras palabras, debemos combinar la matriz de ecuaciones que expresan el comportamiento de la región de solución o sistema. La matriz de ecuaciones para el sistema tiene la misma forma como las ecuaciones para un elemento individual, excepto que ellas contienen algunos términos más, porque ellas incluyen todos los nodos.

La base para el ensamble es que en un nodo donde los elementos están interconectados, el valor de la variable de campo es la misma para cada elemento que comparte el nodo. El ensamble de las ecuaciones de los elementos es de origen rutinario en el análisis de elemento finito y usualmente se hace por computadora.

Antes que el sistema de ecuaciones esté listo para la solución, este sistema es modificado para tomar en cuenta las condiciones límite del problema.

5.- Resolver el sistema de ecuaciones.

6.- Hacer cálculos adicionales si se desea. Se utiliza la solución del sistema de ecuaciones para calcular otros parámetros.

La aplicación del FEM en la solución de problemas electroquímicos tiene una antigüedad de 18 años y su aplicación en problemas de campo, (por gente como *Clough*, *Argyris*, *Courant* y especialmente por *Zienkiewicz*) abarca más de 45 años.

Alkire, *Bergh* y *Sani*⁽³⁴⁾ hicieron un gran avance en la aplicación del FEM a problemas electroquímicos, ellos escribieron de forma especial la ecuación de *Laplace* en términos de potenciales adimensionales. Además de que establecieron una condición frontera electroquímica

en la superficie del cátodo, también consideraron solamente la polarización por activación. El ánodo se consideró con un potencial uniforme y constante. La unión de esta ecuación especial de *Laplace* con la ley de *Faraday* para electrodeposición en el cátodo, les permitió calcular la velocidad transitoria creciente del cátodo para la condición límite impuesta. Aquella investigación demostró las ventajas potenciales de aplicar el método de elemento finito al análisis electroquímico.

Brauer⁽³⁵⁾ en el mismo año realizó una aplicación de un programa de elemento finito conocido como NASTRAN⁽³⁶⁾ a problemas electrostáticos y electroconductivos y más tarde a problemas electroquímicos⁽³⁷⁾, usando la analogía de la convección de calor y la aproximación lineal de las condiciones límite de polarización.

De Carlo publicó varios artículos⁽³⁸⁻⁴¹⁾ sobre el análisis de corrosión por el método de elemento finito, usando una modificación del método de *Brauer* con el programa NASTRAN. Sin embargo, los detalles del análisis no fueron publicados; al parecer las resistencias de polarización fueron usadas como condiciones límite catódicas y el potencial constante sobre el ánodo. En este trabajo el comportamiento catódico no se pudo representar de forma adecuada por elementos convectivos de resistencia constante.

Forrest, Fu y Biocicchi⁽⁴²⁾ nuevamente desarrollaron la formulación de elemento finito para casos particulares con coordenadas cilíndricas e hicieron comparaciones entre los resultados analíticos, numéricos y experimentales para un ejemplo similar. El modelo emplea un ánodo con corriente constante y la resistencia polarización (R_p), utilizando la formulación variacional. Debido a que la resistencia de polarización no se incorporó como una función a-priori del potencial, este trabajo no tuvo la capacidad de predecir el campo de potencial electroquímico.

Fu⁽⁴³⁾ más tarde utilizaría el FEM de forma exitosa para calcular la caída IR de celdas de corrosión: esto se realizó por la modelación exacta de la celda y no se requirió la incorporación de las condiciones límite de polarización.

Forrest y Biocicchi⁽⁴⁴⁾ utilizaron las mismas formulaciones de sus anteriores trabajos con *Fu* para investigar la posible aceptación del método para sistemas de protección catódica para aspas propaladoras. Aquel trabajo utilizó el programa de elemento finito ANSYS⁽⁴⁵⁾, en su aplicación de conducción de calor, y el uso de la resistencia de polarización constante (R_p), se consideró como condición para justificar su trabajo.

Fu⁽⁴⁶⁾ llevó a cabo una nueva aproximación al realizar el análisis de celdas de corrosión concéntricas circulares utilizando el programa computacional WESCAN (*Westinghouse Electric Computer Analysis*), con la opción de transferencia de calor, esto es posible por la analogía entre el fenómeno de transferencia de calor y el fenómeno de conducción eléctrica (apéndice C). Los resultados obtenidos fueron buenos, aunque *Fu* reconoció que existían limitaciones en la aplicación de este método ya que: el método requería de un conocimiento previo del medio corrosivo, por lo que hacía necesario tener los valores correctos de la curva de polarización y de

la conductividad de los metales, aunque si bien las curvas de polarización generadas por métodos potenciodinámicos o galvanodinámicos no son disponibles para muchos análisis ingenieriles debido al gran costo y al gran tiempo que se llevan en obtener.

Al parecer el uso de programas computacionales comerciales de elemento finito ha tenido una gran aceptación últimamente, debido principalmente al ahorro que representa el tener que desarrollar un software para cada problema en particular. Además la ventaja del uso de programas de propósitos generales, es el inmediato acceso a muchas aplicaciones periféricas, tales como gráficas interactivas, graficado, generación automática de geometrías y programas tutoriales. Esto ha sido gracias a la similitud que se ha encontrado entre los fenómenos de transferencia de calor y el fenómeno de conducción eléctrica. *Munn*⁽⁴⁷⁾ ha trabajado aplicando esta similitud y utilizando el programa de elemento finito conocido como MARC⁽⁴⁸⁾ (Figura II.5), el cuál fue modificado para análisis electroquímico y estableciendo las condiciones limite particulares de cada problema que representaban la cinética de electrodo no lineal.

El uso del método de elemento finito para determinar la distribución de corriente y potencial en problemas de corrosión galvánica y en sistemas de protección catódica ha originado que otros investigadores como *Kennelle y Orazem*⁽⁴⁹⁾ lo hayan aplicado a problemas de tuberías, simulando imperfecciones en el recubrimiento al momento de ser aplicado un sistema de protección catódica. El modelo que diseñaron fue con el objeto de estudiar el efecto que tienen las imperfecciones del recubrimiento sobre una tubería. Ellos discretizaron las imperfecciones que puede tener un recubrimiento y lograron obtener distribuciones no uniformes de corriente y potencial sobre las imperfecciones, lo cuál es de gran impacto en el diseño de un sistema de protección catódica, debido que los sistemas de protección catódica deben diseñarse sin causar daños en los recubrimientos o la estructura.

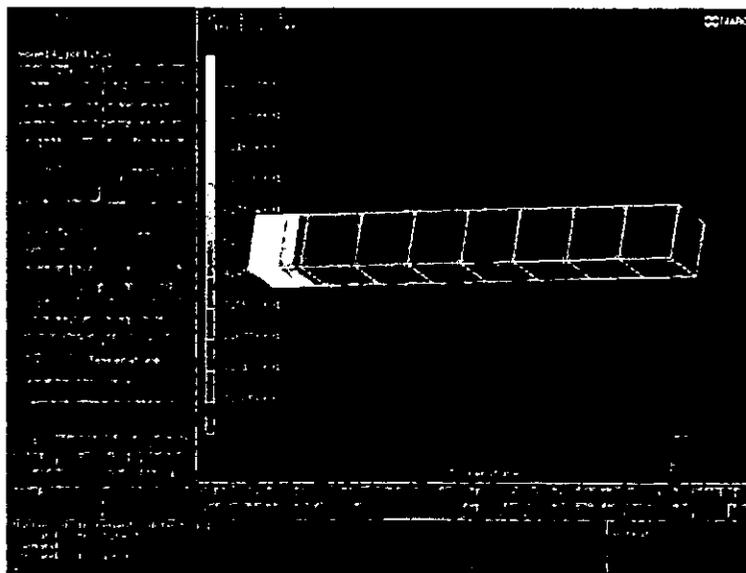


Figura II.5 Uso de MARC en la opción de análisis térmico para determinar la distribución de temperaturas de una estructura rectangular.

II.3 Método de Elemento Frontera(BEM)

El método de elemento frontera está siendo actualmente el método numérico más popular debido a las ventajas que tiene con respecto a los otros métodos, aunque hay que reconocer que estas ventajas van a depender del sistema que se pretenda modelar. Este método es muy utilizado para el estudio de dominios muy grandes o "infinitos". Su aplicación en sistemas de protección catódica de estructuras "offshore" en agua de mar ha sido muy utilizada, debido a que el método está basado sobre la discretización de la frontera exterior únicamente.

Los métodos numéricos de diferencias finitas y de elemento finito resuelven la ecuación diferencial de *Laplace* sobre el volumen entero de interés, de acuerdo a las condiciones límite que se establecen. En el método frontera sólo se discretiza la frontera exterior y la ecuación diferencial es transformada a una ecuación integral que relaciona únicamente los valores frontera. El método de elemento frontera descrito por *Brebbia*⁽⁵⁰⁾ se deriva de los métodos integrales de clase general. El método esta especializado en las fronteras de la superficie de un dominio, el cuál es discretizado por un número de elementos para los cuales, las funciones límite integrales pueden variar de diferentes formas.

El (BEM) es un procedimiento numérico para la solución de ecuaciones diferenciales parciales, donde únicamente la frontera de la región analizada es modelada. El BEM puede usarse para predecir la distribución de potencial a través de un electrólito en una celda galvánica, a partir de la ecuación de *Laplace*. El fácil desarrollo de los modelos, la velocidad de análisis y la exactitud de sus resultados, son consideraciones importantes que hacen al BEM favorito sobre los otros procedimientos numéricos (diferencias finitas y elemento finito) en la solución de una ecuación diferencial parcial.

La principal desventaja del BEM en las aplicaciones actuales es su limitación a ser usado sólo en electrólitos homogéneos con resistividad constante, si bien *Ortiz*⁽⁶⁵⁾ lo ha logrado aplicar a medios no homogéneos, utilizando la ecuación de *Darcy*.

Es un hecho que la resistividad electroquímica no es constante en la mayoría de los problemas del mundo real, por ejemplo la resistividad del suelo puede variar con cada capa de suelo y aún dentro de cada capa. Y la resistividad del agua de mar en donde se encuentran las estructuras *offshore* puede variar significativamente con la profundidad.

El método de elemento frontera se ha descrito de manera extensa en libros de texto por *Brebbia*^(50,51). A continuación se hace una presentación breve del método.

Como su nombre lo indica, este método es diferente a los demás métodos numéricos, porque solamente la superficie de la frontera es dividida dentro de elementos (figura II.6). Esto es posible usando una formulación integral de la divergencia del campo:

$$\Omega \int \nabla^2 \phi d \Omega = \Gamma \int \partial \phi / \partial n d \Gamma \quad \dots\dots\dots (II.1)$$

Donde Ω = volumen cerrado, Γ = la superficie de la frontera del volumen, ϕ = potencial, y $\partial/\partial n$ = la derivada normal a la superficie de la frontera.

La interpretación física de la ecuación (II.1) es que cualquier función ϕ la cuál satisface $\nabla^2\phi = 0$ localmente, es decir, que no hay flujo de corriente hacia un nodo particular (ley de Kirchoff) deberá también obedecer el requisito de que no fluya la corriente neta a través de la frontera. Para utilizar ésta ecuación frontera, se usa la llamada solución fundamental, la cual en dos dimensiones tiene la forma:

$$\phi = 1 / 2\pi \ln 1/r \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

Y usando la segunda fórmula de Green, el potencial en un punto p , puede ser expresado por los valores frontera únicamente:

$$\beta \phi_p = \Gamma \int [\phi \partial/\partial n (1 / 2\pi \ln 1/r) - 1 / 2\pi \ln 1/r \partial/\partial n (\phi) \delta \Gamma \quad \dots\dots\dots (II.3)$$

Donde $\beta = 1$ para p en el volumen y $\pm 1/2$ para p sobre la frontera y r describe la distancia entre el punto p y el área de integración, $\delta \Gamma$.

Con la discretización de la frontera usando elementos constantes, la ecuación (II.3) puede expresarse en forma matricial como:

$$(H) (\phi) = (G) (\Theta) \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

Donde G y H son las matrices de los coeficientes de influencia de un sistema geométrico, y ϕ e Θ son los vectores de potencial y de gradiente de potencial sobre las fronteras del sistema, por lo que:

$$H_{ij} = \Gamma_j \int \partial/\partial n (1 / 2\pi \ln 1/r_{ij}) \delta \Gamma \quad \dots\dots\dots (II.5)$$

Donde i es diferente de j , $\pm 1/2$ cuando $i = j$, y

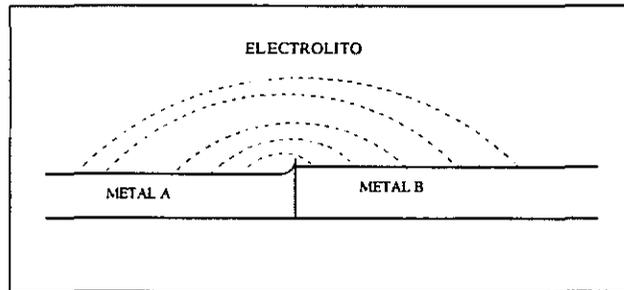
$$G_{ij} = \Gamma_j \int 1 / 2\pi \ln 1/r_{ij} \delta \Gamma \quad \dots\dots\dots (II.6)$$

Las ecuaciones (II.5) y (II.6) deben resolverse por una técnica de integración numérica.

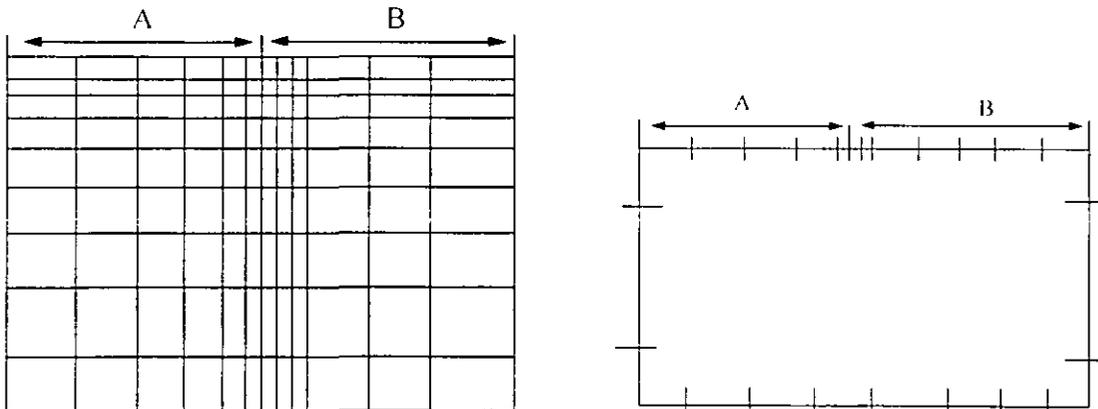
Dependiendo de las condiciones frontera, las cuales pueden ser incorporadas dentro de la ecuación (II.4) antes de resolverse, uno puede transformar esta ecuación, tal que todas las incógnitas estén del lado izquierdo. La ecuación matriz obtenida entonces es:

$$(A) (\infty) = R \quad \dots\dots\dots (II.7)$$

Dependiendo sobre las condiciones límite, el método de elemento frontera puede tener algunas ventajas sobre los demás métodos. La primera ventaja parece estar en los datos de entrada. Es obvio que es más fácil dividir únicamente la frontera de la superficie, que el volumen entero del sistema. Este método es particularmente útil en el manejo de dominios infinitos.



a)



b)

Figura II.6 a) Ilustración esquemática de la corrosión galvánica.
 b) Posibles mallas de trabajo utilizando el BEM en un sistema de dos dimensiones⁽⁵⁵⁾.

Las primeras aplicaciones del BEM para resolver la ecuación de Laplace las hicieron Reiser y Appl⁽⁵²⁾, aplicándolo a problemas de conducción de calor una integral singular fue desarrollada para describir las fuentes (de calor) en estado estable y sumideros de intensidad variable sobre los límites del dominio. Estas fuentes fueron limitadas a ser lineales (simulando las condiciones límite de convección). Los resultados fueron las distribuciones de temperatura (potencial) dentro

y sobre la superficie con una serie de cálculos secundarios obteniéndose los gradientes, y luego los flujos.

Fu y *Chow*⁽⁵³⁾ también usaron la técnica de frontera integral en problemas de corrosión galvánica. En su trabajo se utilizaron condiciones límite no lineales con los gradientes de potencial como una función del potencial, pero el método para incluir esto en la integral no se desarrolló.

Telles, Mansur y Wrobel⁽⁵⁴⁾ aplicaron el BEM a problemas externos, al inverso de las geometrías tratadas anteriormente. En estos casos, el "límite" es la superficie de un cuerpo contenido en un medio, el medio es infinito en las dimensiones exteriores. Aquella aplicación trató únicamente con el problema de tipo de *Dirichlet*, es decir que se especificó los potenciales sobre la superficie de la frontera.

Una mejora en el análisis con el BEM fue llevado a cabo por *Bardal, Johnsen y Gartland*⁽⁵⁵⁾. Esto se aplicó a un problema interno sin el uso de fronteras infinitas. La descripción del análisis reconoció la naturaleza no lineal de las condiciones electroquímicas, pero aquéllas fueron simplificadas a la polarización controlada por activación (anódicamente) para el ánodo y a una función dependiente de la posición de la corriente límite de difusión para el cátodo. Debido a que se seleccionó un sistema muy particular como ejemplo, existió una buena correlación entre la parte experimental y la predicción, excepto en los límites cercanos del ánodo/cátodo. Esta deficiencia habría de esperarse para aquellos puntos en que la simplificación de la polarización no sea válida.

Otra contribución al uso del BEM lo llevaron a cabo *Cherry, Foo y Siau*⁽⁵⁶⁾, ellos escribieron una ecuación integral a partir de la ecuación diferencial de *Laplace*. En la evaluación del elemento integral frontera, los autores incorporaron varias formas de condiciones frontera hasta la más general, la no lineal de cuarta clase. Su aplicación a ejemplos de geometrías simples obtuvo buenos resultados entre lo predicho y la parte experimental. Desafortunadamente, los detalles de la incorporación del comportamiento de polarización general no se publicaron, y ninguna aplicación se realizó para que involucrarán fronteras infinitas.

S. Aoki y K. Kishimoto⁽⁵⁷⁾ desarrollaron un modelo en tres dimensiones utilizando el BEM para analizar la corrosión galvánica y el funcionamiento de un sistema de protección catódica. Debido a que la ecuación que gobierna la distribución de potencial (ec. de *Laplace*), es lineal y las condiciones límite (las curvas de polarización determinadas experimentalmente) son generalmente no lineales, ellos utilizaron un procedimiento iterativo conocido como *Newton-Raphson*, aunque los resultados que ellos obtuvieron concordaron con los experimentales, sus resultados sólo tuvieron una aplicación a nivel laboratorio.

Los trabajos más recientes en donde se utiliza el BEM para llevar a cabo la modelación de la corrosión galvánica o la protección catódica, han llegado a desarrollar grandes paquetes computacionales como el llamado PROCAT⁽⁵⁸⁾ el cual se ha aplicado en COPPE/Universidad Federal de Río de Janeiro (para Petrobras, que es la compañía petrolera estatal del Brasil), para

simular un sistema de protección catódica por corriente impresa en una plataforma semi-sumergible esto fue llevado a cabo por *Telles y Mansur*⁽⁵⁹⁾. PROCAT consta de dos módulos, uno para usarse en dos dimensiones con ejes simétricos y el otro en tres dimensiones para problemas de protección catódica. Este programa cuenta con una serie de "superelementos" que ayudan a representar al sistema bajo estudio. En el caso del módulo de tres dimensiones existen 6 tipos de superelementos: plano triangular, rectangular cilíndrico, cilíndrico triangular, tubular, circular plano y cavidad esférica (Figura II.7). PROCAT ayuda en el diseño de sistemas de protección catódica con diferentes condiciones límite.

Otro software que ha sido desarrollado que utilizando el método de elemento frontera es el llamado SEA CORR/CP desarrollado por *Strommen* y colaboradores⁽⁶⁰⁾, que al parecer es el más comercial y el más completo, ya que éste paquete incluye diferentes módulos como son:

- ◆ Un pre-procesador para parámetros de corrosión y protección catódica.
- ◆ Un pre-procesador para la generación de geometrías, un generador de mallas interactivo(*FEMGEN*).
- ◆ Un módulo de análisis de elemento frontera (*BEASY*) especialmente desarrollado para el manejo de condiciones límite de índole electroquímico.
- ◆ Una base de datos con datos obtenidos in-situ sobre estructuras *offshore* usando propiedades eléctricas y gradientes de campo para recabar simultáneamente datos de densidad de corriente y potencial.
- ◆ Un pos-procesador de corrosion/CP.
- ◆ Un pos-procesador para la presentación de los datos gráficos a colores.

Strommen ha publicado diferentes trabajos^(61,62,63) utilizando el módulo de análisis de elemento frontera (*BEASY*), con diferentes propósitos que van desde el diseñar estructuras nuevas o ya existentes, soporte en el diagnóstico y mantenimiento hasta un simulador de entrenamiento de protección catódica. *BEASY* es muy utilizado para estructuras grandes y complejas, como puede ser una plataforma marina (Figura II.8).

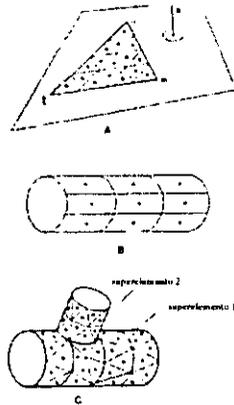


Figura II.7 Super elementos disponibles en PROCAT
 a) plano triangular b) cilíndrico rectangular c) cilíndrico triangular ⁽⁵⁹⁾.

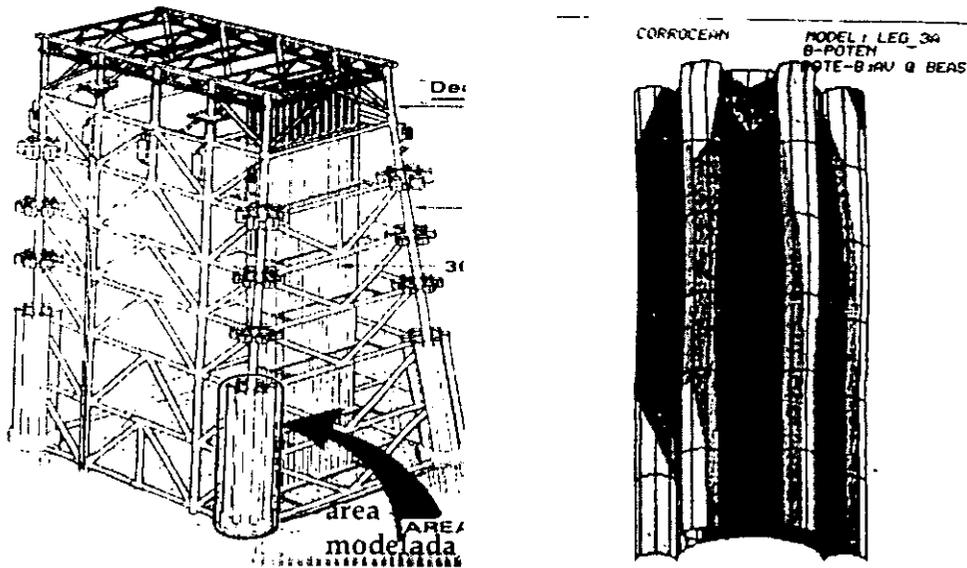


Figura II.8 Simulación de la distribución de potencial en una sección de una plataforma marina, utilizando el método de elemento frontera (BEASY).

Recientemente, el método de elemento frontera ha sido utilizado de diferentes maneras. Así *Brichau y Deconinck*⁽⁶⁴⁾, desarrollaron un modelo que combina el método frontera con el método de elemento finito para tratar de formular de manera externa e interna los problemas de tuberías enterradas, que incluyan las caídas óhmicas de voltaje. El modelo resultante *OKAPPI*, (abreviación del alemán "Ondergrondse Kathodische Protectie Pijpleidingen") estuvo basado sobre la suposición de que el suelo es homogéneo y que la superficie de la tierra era plana. En

este trabajo *Brichau* y *Deconinck* reconocen que la mayoría de los trabajos de simulación de la protección catódica se lleva a cabo en plataformas "offshore" y que la corrosión de tuberías enterradas sigue permaneciendo en el dominio de fórmulas semiempíricas y la experiencia, por lo que los trabajos matemáticos y numéricos de la corrosión bajo tierra están aún sin desarrollar plenamente. En su trabajo ellos plantearon que existen algunas similitudes entre la corrosión bajo agua y bajo tierra. Al igual que el mar, el suelo se considera como un espacio infinito tridimensional, y en una primera aproximación, la resistividad la consideraron constante.

El problema de la simulación de medios no homogéneos utilizando el método frontera ha sido estudiado por *Ortiz*⁽⁶⁵⁾. En su trabajo menciona que el defecto mayor y más común en las aplicaciones del (BEM), es su limitación a aplicarse a electrolitos homogéneos con resistividad constante. Debido a que la resistividad electroquímica no es constante en la mayor parte de los problemas del mundo real, para tener éxito en la aplicación del (BEM), es necesario encontrar una función de Green que pueda asociarse a la ecuación que gobierna el problema. Cuando la distribución de potencial de un proceso de corrosión galvánica dentro de un electrolito homogéneo es gobernada por la ecuación de *Laplace*, el problema es bien conocido y estudiado, pero las funciones de *Green* para ecuaciones que gobiernan sistemas de corrosión galvánica con propiedades no-homogéneas no han sido estudiadas. *Ortiz* establece que se puede utilizar la ecuación de *Darcy* (ecuación que gobierna el flujo de agua subterránea a través de suelos no-homogéneos), a problemas de corrosión galvánica con resistividad no constante.

Si la conductividad es completamente arbitraria, no existe ninguna función de *Green* que pueda utilizarse, pero si el dominio se considera como ortotrópico en dos dimensiones, donde la conductividad no varía con la posición, pero es diferente en cada dirección cartesiana *x* e *y* es posible utilizar alguna de las funciones de *Green* existentes. Algunas de las conclusiones que llega el trabajo de *Ortiz* son que la modelación exacta de regiones no-homogéneas con (BEM), requieren de la división del dominio dentro de varias zonas homogéneas, añadiéndose al número de ecuaciones que serán generadas y resueltas, además de que aumenta el tiempo necesario para crear el modelo. Y que la resistividad de una región en particular debe de ser obtenida experimentalmente. Y la obtención de la "función de resistividad" se realiza por un ajuste de curvas a través de los datos obtenidos.

Otros temas de interés en corrosión en el que se ha aplicado el método de elemento frontera, es el de las imperfecciones en un recubrimiento que está siendo protegido catódicamente. *M. Orazem* y colaboradores^(66,67), han estudiado la distribución de corriente y potencial sobre una tubería cuando imperfecciones discretas del recubrimiento exponen al metal desnudo, primero utilizando el método de elemento finito y posteriormente el método de elemento frontera. Su trabajo realiza la modelación en dos y tres dimensiones y el programa, a diferencia de otros que se han desarrollado, corre en un sistema operativo "Windows", lo que permite una mejor presentación de los resultados obtenidos de la modelación.

El modelo en dos dimensiones utiliza dominios sencillos y múltiples en las aproximaciones. El modelo de aproximación de dominios sencillos, considera al sistema como una región

homogénea donde la resistividad del suelo es uniforme. El uso de dominios múltiples estuvo motivado por la observación de que existen variaciones de concentración cerca de las imperfecciones donde la densidad de corriente es grande. La aproximación por multidominios explica la disminución de la resistividad de la solución cercana a la superficie de la imperfección, por la división del volumen descongelado, dentro de una subregión del volumen y subregiones de las imperfecciones. La resistividad dentro de cada subregión es uniforme, pero la resistividad dentro de las subregiones de las imperfecciones son menor que las del volumen. La ecuación de *Laplace* se mantiene para cada subregión porque la resistividad es homogénea dentro de cada dominio. En las Figuras (II.9) y (II.10) se observan las distribuciones de potencial contra longitud para tuberías con imperfecciones circulares y rectangulares.

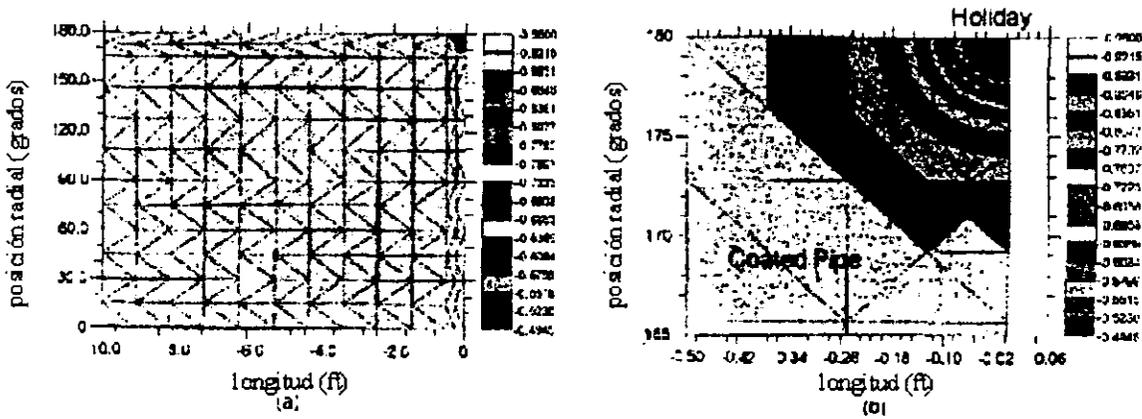


Figura II.9 Ejemplo de la discretización por elemento frontera para una tubería con una imperfección circular: (a) superficie de la tubería y (b) una vista detallada de una región de la imperfección. Los patrones de color representan la distribución de potencial calculado para un diámetro de tubería recubierta de 1.22 m (4 pies) , y un con diámetro de imperfección de 5.715 cm (2.25 plg.), en suelo con resistividad de 20 kΩ /cm protegida con ánodos de sacrificio de zinc en forma de "listón" (66.67).

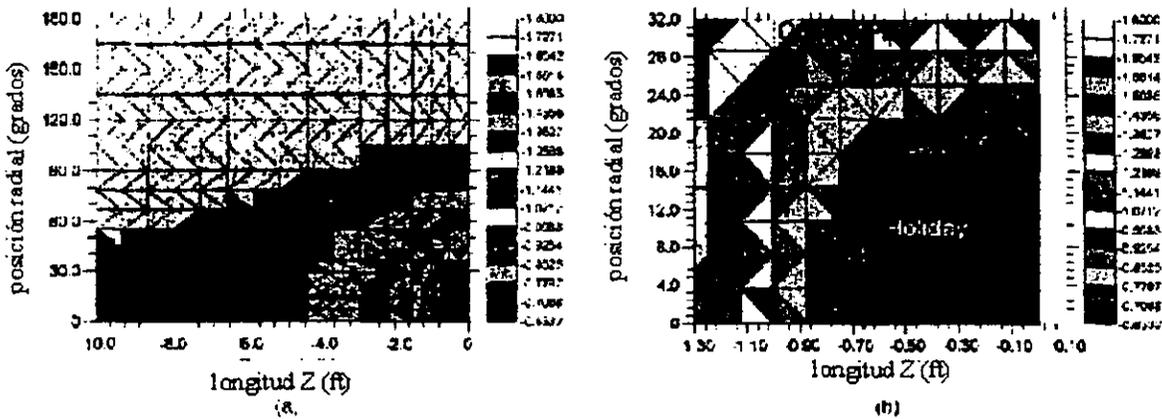


Figura II.10 Ejemplo de la discretización por elemento frontera para una tubería con una imperfección rectangular: (a) superficie de la tubería y (b) vista detallada de la región de la imperfección. El patrón de color representa la distribución de potencial calculado para un diámetro de tubería recubierta de 1.22 m (4 pies) con una imperfección de 61 cm (24 plg.) , en un suelo que tiene una resistividad de 20 kΩ /cm protegida con ánodos de sacrificio de zinc en forma de "listón" (66.67).

II.4 Comparación entre los tres métodos numéricos (FDM, FEM, BEM)

Las ventajas y limitaciones de los métodos numéricos de diferencias finitas (FDM), elemento finito (FEM) y elemento frontera (BEM), deben considerarse dentro del contexto de un tipo de problema particular.

El método de diferencias finitas fue el primero en ser desarrollado, siendo el más usado y fácil de aplicar, con relación a los otros métodos. El método de diferencias finitas normalmente requiere de menos memoria dentro de la computadora, pero a la vez requiere de tiempos de solución mayores con respecto a los otros dos para un problema de tamaño similar. Su principal desventaja es la dificultad de modelar límites curvos u oblicuos y geometrías que requieran una discretización de malla no uniforme.

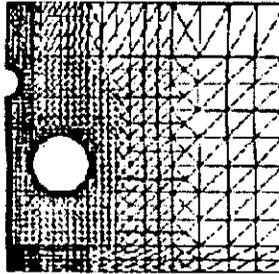
Mientras que el FDM obtiene aproximaciones de tipo "punto" de la ecuación diferencial gobernante, la cuál es representada en éste método como una ecuación de diferencias, el método de elemento finito obtiene una aproximación de "elementos" de la ecuación diferencial dentro de la región que está construida de elementos pequeños. Debido a la flexibilidad de la forma del elemento y la orientación, el FEM es mejor en el manejo de problemas que involucran geometrías complejas y regiones no homogéneas, y /o propiedades del material anisotrópicas.

El tamaño de los elementos puede variar desde elementos pequeños que acomoden geometrías complejas y elementos grandes que nos permitan economía en el modelaje. La principal desventaja del FEM es la imposibilidad de representar dominios infinitos, tales como grandes extensiones de tierra o agua.

El método de elemento frontera ofrece una gran ayuda para cubrir las deficiencias del FEM. Dominios infinitos pueden modelarse sin la necesidad de hacer cálculos para resolver soluciones de potencial dentro del electrólito, a gran distancia, donde usualmente no son de interés en un análisis electroquímico. Una ventaja más de usar BEM es que sólo se necesitan unas cuantas ecuaciones para resolver en la solución del problema, sin embargo las ecuaciones son más complejas y largas de resolver. La ventaja del número de ecuaciones del BEM disminuye con la complejidad de éstas. Hasta ahora no existe un programa de BEM de propósitos generales que pueda ser empleado en análisis electroquímico, a diferencia del FEM donde se pueden utilizar programas con la opción de transferencia de calor.

En el campo de la corrosión sigue siendo el método de elemento finito el más utilizado, debido a la versatilidad con la que puede emplearse y a la existencia de software comercial que puede ser utilizado para resolver problemas de tipo general.

Discretización por elemento
finito



Discretización por elemento
frontera

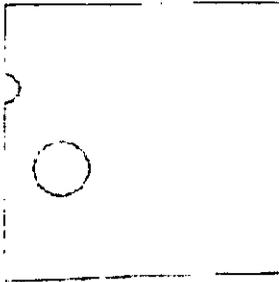


Figura II.11 Comparación entre los métodos de elemento finito y elemento frontera en un problema de agrietamiento.

III.- MODELACIÓN

Las ecuaciones que describen un sistema galvánico pueden dividirse en dos clases:

1.- La que describe la distribución de potencial en el electrólito, y puede representarse por la ecuación de *Laplace* o de *Darcy*. El uso de una u otra va a depender del tipo de medio (electrólito) que se va a simular, si este es homogéneo e isotrópico o heterogéneo y ortotrópico.

Ec. de *Laplace* :

$$\nabla^2 \phi = 0 \dots\dots\dots (III.1)$$

Ec. de *Darcy* :

$$\nabla \cdot (k \nabla \phi) = 0 \dots\dots\dots (III.2)$$

2.- La que describe las reacciones electroquímicas, las cuáles toman lugar sobre las superficies anódicas y catódicas. Estas ecuaciones no son lineales y dependientes del tiempo.

Estas pueden obtenerse por medios experimentales (curvas de polarización) o métodos analíticos.

III.1 Medios homogéneos e isotrópicos (ec. de *Laplace*)

La ecuación que gobierna la distribución de potencial en un electrólito con un perfil de concentración uniforme y conductividad específica constante es la ecuación de *Laplace*. El uso de la ecuación de *Laplace* ha sido extenso en la simulación de electrolitos, donde el medio se considera muy grande (mar y suelo), aunque en la realidad son escasos los sistemas que se pueden considerar como homogéneos.

Deducción de la ecuación diferencial de *Laplace*.

Las leyes fundamentales de *Ohm* y *Fourier* de conducción, describen el flujo en un medio conductor para cualquier problema de campo. Para el flujo de carga eléctrica en un medio conductor lineal, esta es escrita como una expresión continua de la ley de *Ohm* (una dimensión):

$$Q = - \sigma A \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta t \dots\dots\dots (III.3)$$

Donde Q = Carga transferida a través de la frontera.

σ = Conductividad eléctrica uniforme del medio.

A = Área de la frontera.

ϕ = Potencial eléctrico en un punto x .

x = En una dimensión lineal.

t = tiempo.

La Figura III.1 muestra un elemento infinitesimal de un medio conductor, para el cual ϕ es el potencial eléctrico en el centro del elemento. La diferencia de potencial sobre la mitad del elemento (espesor) es:

$$\Delta\phi_R = \frac{\partial\phi}{\partial x} (1/2 \Delta X) \dots\dots\dots (III.4)$$

Donde $\Delta\phi_R$ es una diferencia de potencial a través de una porción del medio, el subscrito R indica la parte derecha del cuerpo del elemento. Los potenciales sobre el lado izquierdo y derecho del elemento se escriben así:

$$\Delta\phi_L = \phi - 1/2 \frac{\partial\phi}{\partial x} \Delta X \dots\dots\dots (III.5a)$$

$$\Delta\phi_R = \phi + 1/2 \frac{\partial\phi}{\partial x} \Delta X \dots\dots\dots (III.5b)$$

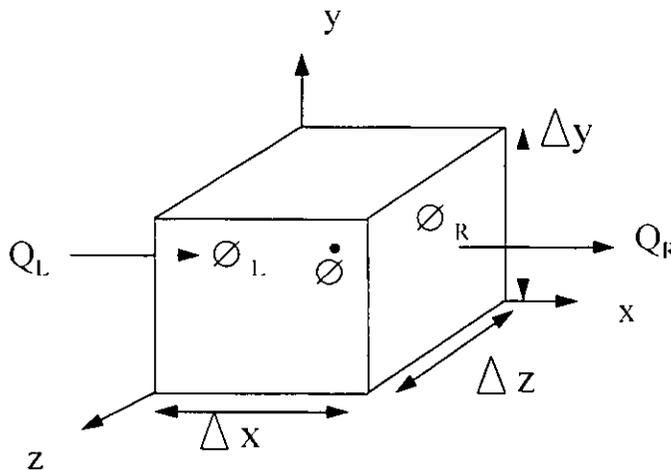


Figura III.1 Elemento infinitesimal de un electrólito continuo.

En un balance de carga para el elemento, la carga entrante desde la cara izquierda, de la Ecuación III.3 es:

$$Q_L = -\sigma A \frac{\partial(\phi_L)}{\partial x} \Delta t = -\sigma \Delta y \Delta z \left[\frac{\partial(\phi - \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta X)}{\partial x} \right] \Delta t \dots\dots\dots (III.6)$$

Donde $\Delta y \Delta z$ son las dimensiones del elemento ortogonal a la dirección x . Similarmente, la carga que sale de la cara derecha es:

$$Q_R = -\sigma \Delta y \Delta z \left[\frac{\partial(\phi + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta X)}{\partial x} \right] \Delta t \dots\dots\dots (III.7)$$

La carga neta ganada para el elemento es :

$$\begin{aligned} Q &= Q_L - Q_R \\ &= -\sigma \Delta y \Delta z \left[\frac{\partial(\phi - \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta X)}{\partial x} - \frac{\partial(\phi + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta X)}{\partial x} \right] \Delta t \\ &= \sigma \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \Delta X \Delta t \dots\dots\dots (III.8) \end{aligned}$$

Para conducción en 3 dimensiones. la carga neta ganada es:

$$Q = \sigma \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \dots\dots\dots (III.9)$$

Para que esta carga sea almacenada en el elemento se requiere un cambio concomitante (acompañado) en el potencial del elemento:

$$\Delta \phi = Q / \rho c \Delta x \Delta y \Delta z \dots\dots\dots (III.10)$$

La cual reordenada, da una expresión independiente para la carga:

$$Q = \rho c \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \phi \dots\dots\dots (III.11)$$

Donde: ρ = densidad (m/v)

c = capacitancia eléctrica específica

Eliminando Q de las ecuaciones (III.9) y (III.11) e igualando la carga neta ganada a la carga almacenada se obtiene:

$$\sigma \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \Delta t = \rho c \Delta \phi \dots\dots\dots (III.12)$$

O cuando $\Delta t \rightarrow 0$,

$$\sigma / \rho c \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial \phi}{\partial t} \dots\dots\dots (III.13)$$

En la notación operacional, usando el operador Laplaciano:

$$\sigma / \rho c \nabla^2 \phi = \frac{\partial \phi}{\partial t} \dots\dots\dots (III.14)$$

Esta es la ecuación de campo de Potencial, o la ecuación de *Fourier* que describe la distribución de potencial eléctrico en un medio conductor, tal como un electrolito conductor.

Si generadores o sumideros están presentes, suministrando o aceptando una carga por unidad de volumen por unidad de tiempo (q''') la ecuación general de campo será:

$$\nabla^2 \phi + q''' / \sigma = \rho c / \sigma \frac{\partial \phi}{\partial t} \dots\dots\dots (III.15)$$

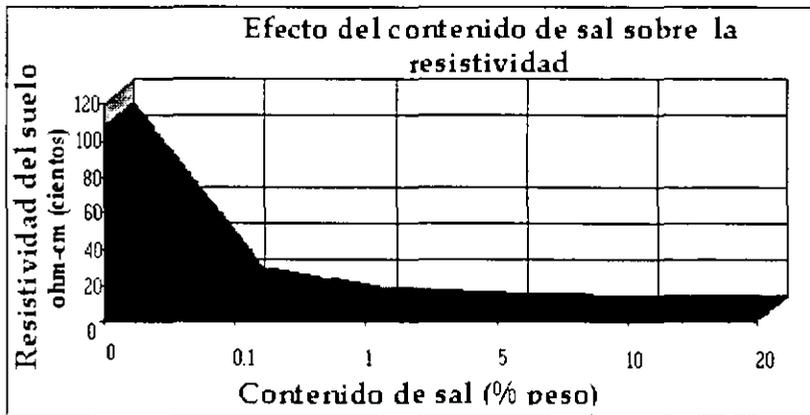
Muchos problemas electroquímicos se consideran cuasi-estables ($\partial\phi/\partial t = 0$), y cualquier generación interna de corriente es estimada en las capas de polarización de los electrodos metálicos como una condición frontera, no en la ecuación diferencial parcial; por lo tanto la ecuación de Laplace se puede establecer como:

$$\nabla^2\phi = 0 \dots\dots\dots (III.16)$$

III.2 Medios heterogéneos y ortotrópicos (ec. de Darcy)

La resistividad electroquímica no es constante en la mayoría de los problemas reales. Ejemplos de estructuras que existen en electrolitos no-homogéneos incluyen tanques de almacenamiento enterrados, equipo *offshore*, acero reforzado en concreto contaminado con cloruro. La resistividad del suelo en los cuales los tanques están enterrados puede variar con cada capa y aún dentro de cada capa, debido que la resistividad puede variar de acuerdo al contenido de humedad, al porcentaje de sales disueltas (Figura III.2) y su contenido de iones. La resistividad del agua de mar, en la cual las estructuras petroleras (en mar abierto) existen, pueden variar significativamente con la profundidad. La resistividad del concreto contaminado con cloruros varía con la profundidad, siendo dependiente también sobre la concentración y humedad de los cloruros.

La tierra, la cuál actúa como electrolito en el proceso de corrosión se puede considerar que se comporta como un material ortótropico⁽⁶⁵⁾ (Figura III.3), donde la conductividad puede ser diferente en las direcciones horizontal y vertical.



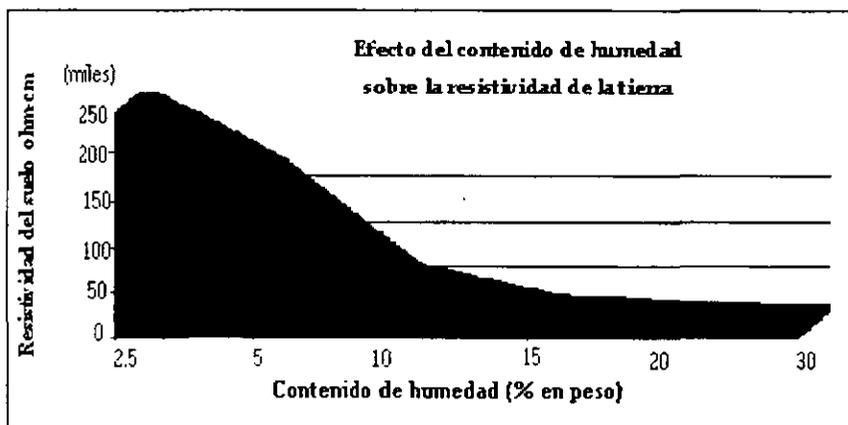


Figura III.2 Variación de la resistividad del suelo con respecto al porcentaje de humedad y contenido de sal.

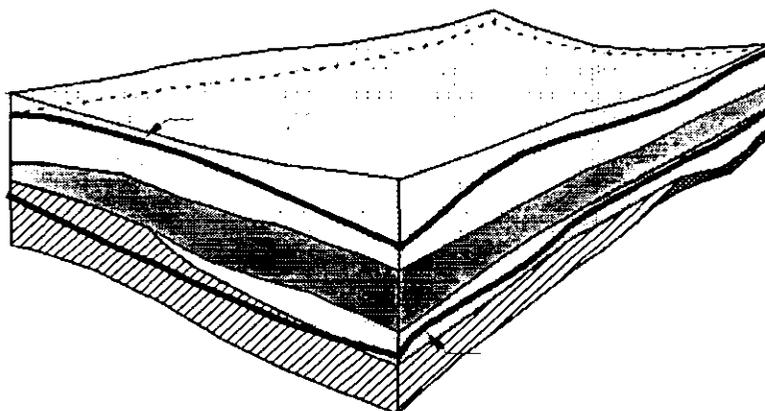


Figura III.3 El suelo considerado como un medio ortotrópico.

Deducción de la ecuación de Darcy

La ecuación de *Darcy* es la ecuación que gobierna el flujo de agua subterránea a través de suelos no homogéneos, también se puede aplicar a problemas de corrosión galvánica con resistividad variante.

La ecuación que gobierna la distribución de potencial dentro del electrolito en un proceso de corrosión galvánica es derivada de la ecuación de conservación de carga en estado estable:

$$\nabla \cdot i = 0 \dots\dots\dots (III.17)$$

Donde *i* es la densidad de corriente, substituyendo la ley de *Ohm*:

$$i = kE \dots\dots\dots (III.18)$$

Donde:

E = Intensidad de campo eléctrico

k = conductividad del electrólito

La ecuación de continuidad en estado estable se convierte en:

$$\nabla \cdot kE = 0 \dots\dots\dots (III.19)$$

Incluyendo la relación para la densidad de campo eléctrico:

$$E = \nabla \phi \dots\dots\dots (III.20)$$

Donde:

ϕ = electropotencial

La ecuación de continuidad se convierte en:

$$\nabla \cdot k \nabla \phi = 0 \dots\dots\dots (III.21) \text{ Ec. De Darcy}$$

Si se considera un dominio ortotrópico en 2 dimensiones, donde la conductividad no varía con la posición, la ecuación de *Darcy* con la conductividad k, especificada, esta dada por:

$$\nabla \cdot k \nabla \phi = \frac{\partial}{\partial x} (k_x \frac{\partial \phi}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (k_y \frac{\partial \phi}{\partial y}) = 0 \dots\dots\dots (III.22)$$

Donde k_x y k_y son las conductividades constantes en las direcciones "x" y "y" respectivamente.

Por lo que el proceso de corrosión se puede considerar que ocurre a través de diferentes electrolitos. Y cada electrólito debe tratarse como una subregión separada, teniendo cada una su propio y distinto elemento malla. Si el proceso de corrosión ocurre a través de electrolitos con diferentes propiedades, cada electrólito debe tratarse como una subregión separada, teniendo cada uno su propio elemento malla frontera, como se muestra en la Figura III.4. En la interfase de los diferentes electrolitos, las subregiones comparten nodos y elementos en donde ambos valores de electropotencial y flujo de corriente se desconocen. Las ecuaciones de diferencias finitas son ensambladas separadamente para cada región. No obstante, las ecuaciones resultantes no pueden resolverse hasta que las condiciones físicas de compatibilidad y equilibrio sean impuestas en la interfase. Matemáticamente, esto involucra imponer una restricción a través de la interfase I, conectando las regiones etiquetadas 1 y 2 como sigue:

$$\phi_{11} = \phi_{12} \quad \text{y} \quad q_{11} = q_{12} \dots\dots\dots (III.23)$$

Donde ϕ_1 y q_1 , representan los valores de electropotencial Φ y el flujo de corriente q en la interfase I calculada de la región del electrólito iésimo. La serie resultante de ecuaciones puede entonces resolverse para cada nodo, incluyendo la interfase.

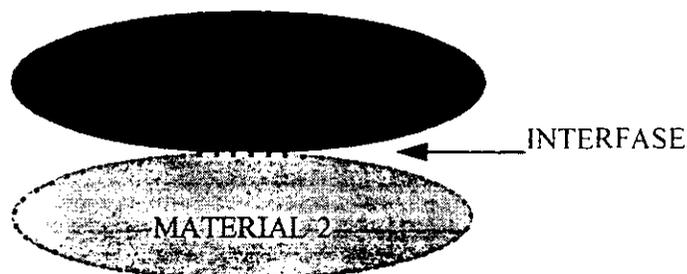


Figura III.4. El suelo considerado como un medio ortotrópico que consiste de dos regiones diferentes.

III.3 Solución de la ecuación de *Laplace* y de *Darcy* por el Método de diferencias Finitas

Se decidió seleccionar el método de diferencias finitas (FDM), para resolver la ecuación de *Laplace* y de *Darcy*, ya que éste representa algunas ventajas con respecto a los otros métodos, tales como: su "facilidad de programación", menor uso de memoria, adecuado en la simulación de geometrías simples, menor consumidor de tiempo.

La solución por diferencias finitas representa a la variación continua de potencial, por una serie de valores discretos sobre la región de interés. La región es "representada" por un arreglo de puntos o "nodos" a través de los cuales es obtenida la distribución de potencial. Estos nodos son numerados desde i hasta n .

El electrólito es modelado por un conjunto de nodos discretos que están conectados por elementos resistivos que representan al electrólito (Figura III.5).

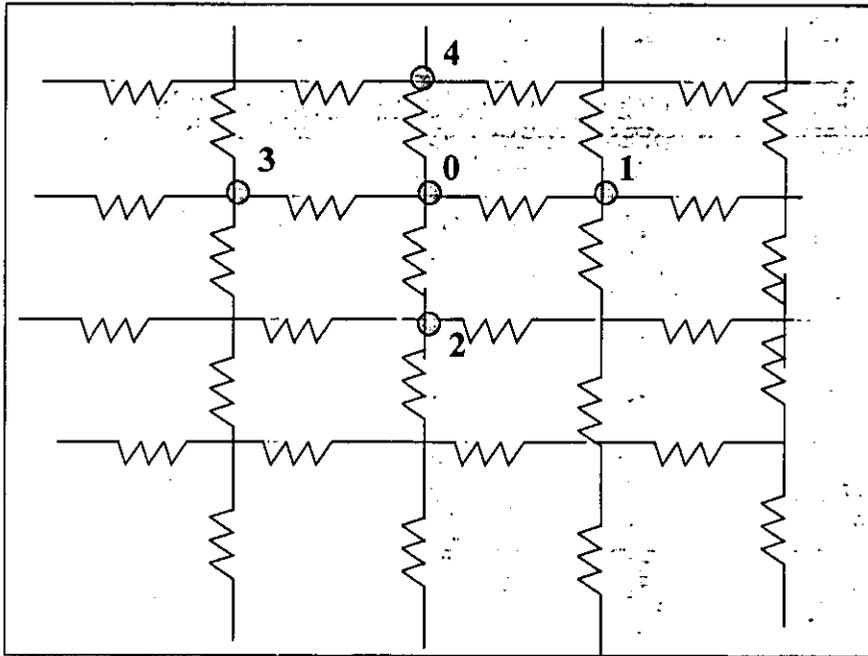


Figura III.5. Representación del electrolito por una malla en 2 dimensiones por elementos resistivos.

Para cualquier nodo (0) en un arreglo planar en 2 dimensiones, la ecuación de *Poisson* se transforma en la ley de *Kirchoff*:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad \text{..... (III.23)}$$

Suponiendo que el valor de $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ (para variaciones muy ligeras de potencial en el plano), sea

aproximadamente igual a:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{1,0} = \phi_1 - \phi_0 / d \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{3,0} = \phi_3 - \phi_0 / d \quad \text{..... (III.24)}$$

Donde:

d = distancia entre nodo y nodo

Asumiendo que estos valores se aplican a los puntos A y B, respectivamente, la segunda derivada puede definirse como:

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right) = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{0,1} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{0,3} / d^2$$

$$= 1 / d^2 [(\phi_1 - \phi_0) - (\phi_3 - \phi_0)]$$

$$= 1 / d^2 [\phi_1 + \phi_3 - 2 \phi_0] \dots\dots (III.25)$$

Similarmente,

$$(\partial^2 \phi / \partial y^2) = 1 / d^2 [\phi_2 + \phi_4 - 2 \phi_0] \dots\dots (III.26)$$

Entonces, el operador Laplaciano en 2 dimensiones es:

$$(\partial^2 \phi / \partial x^2) + (\partial^2 \phi / \partial y^2) = 1 / d^2 [(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) - 4 \phi_0] \dots (III.27)$$

Si la ecuación de Laplace se aplica,

$$(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) - 4 \phi_0 = 0 \dots\dots (III.28)$$

Y el potencial en el centro es igual al promedio de los potenciales adyacentes:

$$\phi_0 = [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4] / 4 \dots\dots (III.29)$$

Si la corriente límite (ip), entra o sale del electrólito en un punto bajo consideración, la ecuación de Poisson se debe emplear, tal que:

$$\phi_0 - \phi_1 / R + \phi_0 - \phi_2 / R + \phi_0 - \phi_3 / R + \phi_0 - \phi_4 / R + ip = 0 \dots (III.30)$$

Donde R es la resistencia entre los nodos interiores:

$$R = d / t k d = 1 / k \dots\dots (III.31)$$

Donde:

t = espesor

k = conductividad

(únicamente para un arreglo planar con espaciamento de nodos de d x d)

El espesor (t) puede tomarse como unitario. (Para nodos que se encuentren en los límites del modelo, la resistencia debe de ser ajustada).

Así, el potencial de un nodo puede resolverse en función de los nodos vecinos (ecuación que gobierna la distribución de potencial dentro del electrólito en dos dimensiones):

$$\phi_0 = 1/4 [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4] \dots\dots (III.32)$$

Y si existe una corriente (la ecuación que gobierna la distribución de potencial en la superficie del cátodo):

$$\phi_0 = 1/4 [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + ip/k] \dots\dots (III.33)$$

Si es en tres dimensiones:

La ecuación que gobierna la distribución de potencial dentro del electrólito es:

$$\phi_0 = 1/6 [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6] \dots\dots (III.34)$$

Y la ecuación que gobierna la distribución de potencial en la superficie del cátodo es:

$$\phi_0 = 1/6 [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + ip/k] \dots\dots (III.35)$$

La solución de la ecuación de *Darcy* por diferencias finitas toma en cuenta los diferentes valores de resistividad que se asignan a cada eje cartesiano, si la ecuación de *Darcy* es igual a:

$$\nabla \cdot k \nabla \phi = \partial/\partial x (k_x \partial\phi/\partial x) + \partial/\partial y (k_y \partial\phi/\partial y) = 0 \dots\dots (III.22)$$

Entonces dentro del electrólito, la solución por diferencias finitas de la ec. de *Darcy* es:

$$\partial/\partial x (k_x \partial\phi/\partial x) = k_x (1/d^2) [\phi_1 + \phi_3 - 2\phi_0] \dots\dots (III.36)$$

$$\partial/\partial y (k_y \partial\phi/\partial y) = k_y (1/d^2) [\phi_2 + \phi_4 - 2\phi_0] \dots\dots (III.37)$$

Sumando las dos anteriores ecuaciones y despejando ϕ_0 , obtenemos:

$$\phi_0 = 1/2 (k_x + k_y) [k_x \phi_1 + \phi_3] + k_y [\phi_2 + \phi_4] \dots\dots (III.38)$$

Siendo, la ecuación que gobierna la distribución de potencial dentro del electrolito y donde k_x y k_y son las conductividades constantes en las direcciones "x" y "y" respectivamente.

Y cuando se aplica a la superficie del cátodo donde la corriente de polarización entra es igual a:

$$\phi_0 = 1/2 (k_x + k_y) [k_x(\phi_1 + \phi_3) + k_y \phi_2 + \phi_4] + i_p / (k_x + k_y) \quad \dots \quad (III.39)$$

Por lo que ahora ya podemos utilizar el método de diferencias finitas en la solución de problemas de un sistema de protección catódica utilizando las condiciones frontera características del sistema.

III.4 Aplicación del Método de Diferencias Finitas por medio de PROCATSIM.

El paquete desarrollado llamado (PROCATSIM) se basa en la utilización del método de diferencias finitas para determinar la distribución de potenciales en medios homogéneos y ortotrópicos (resuelve la ecuación de Laplace y de Darcy por diferencias finitas).

Para representar al sistema físico se tomo un sistema cúbico (Figura III.6), como el utilizado por *M. Haroun, R. Erbar y R. Heidersbach*⁽⁶⁸⁾, donde los nodos contenidos en el modelo cúbico se almacenan en un arreglo tridimensional. El tamaño del arreglo bidimensional es de 50x50x10 y en el tridimensional es de 25x25x10. Cada elemento en el arreglo representa un nodo en el modelo cúbico. Por lo tanto existen un total de 25.000 puntos nodales en el modelo de 2 dimensiones y 6250 puntos nodales para el modelo de tres dimensiones. Si bien, *M. Haroun, R. Erbar y R. Heidersbach* consideraron que la distancia de separación entre nodo y nodo es el equivalente al diámetro del ánodo, ya que de esta forma les permitía representar al sistema de una forma sencilla, esta limitaba la red a solo cierto tipo de geometría de ánodos, donde el ánodo quedaba dentro de una serie de nodos. En este trabajo se prefirió dar una mayor flexibilidad a la distancia de separación entre nodo y nodo, por lo que se creo una serie de escalas que permiten ajustar la distancia entre nodo y nodo de acuerdo al tipo de ánodo seleccionado.

Se tomaron como condiciones límite los valores de potencial en las fronteras del sistema físico (Figura III.6), ya que mediante estas condiciones límite es posible que el modelo converja a una solución. Las tres condiciones límite que se impusieron al sistema son:

1.- Cuando el punto de interés está sobre la superficie exterior del sistema, es decir sobre la cara del cubo. Para el caso de un modelo en tres dimensiones, sólo se necesitarían 5 puntos de los 6 (para la ecuación 3 o 4), para resolver el potencial en el nodo (i). Ya que el punto que se encuentra se puede considerar espejo de alguno de los otros 6, por lo que dos valores se consideran que tienen el mismo potencial.

2.- El punto o nodo (i) se localiza sobre la arista del cubo. Por lo que dos puntos o nodos se pueden considerar ficticios para el calculo del potencial en este nodo, es decir tienen el mismo valor de potencial.

3.- El nodo o punto se localiza en el vértice del cubo tridimensional. En este caso se tienen 3 nodos ficticios.

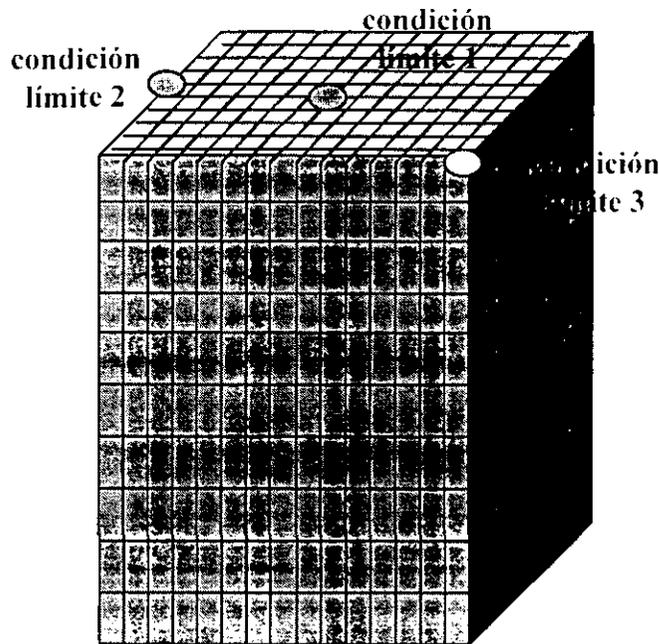


Figura III.6. Modelo del sistema con sus condiciones limite

Al utilizar en cada nodo las ecuaciones III.32, III.33, III.34, III.35, III.38 y III.39 se tiene un sistema de n ecuaciones independientes con n incógnitas. Y como el problema contiene valores frontera de cuarta clase donde la condición límite i es dependiente de la solución, es preciso usar un método iterativo para resolver las n ecuaciones con n incógnitas (las densidades de corriente de polarización introducidas aquí son determinadas a partir de la curva de polarización para aquel material electródico, en el potencial calculado en la iteración previa de la solución).

El método utilizado para resolver estas n ecuaciones es el método de *Gauss-Seidel* ya que acelera la progresión hacia la convergencia por la propagación de cambios en $\{\phi_j\}_n$ ($j < i$) a través de la malla dentro de una iteración dada.

$$x_n^{(k+1)} = 1/a_{nn}(b_n - a_{n1}x_1^{(k+1)} - a_{n2}x_2^{(k+1)} - \dots - a_{n,n-1}x_{n-1}^{(k+1)}) \quad (III.40)$$

Este método es prácticamente el mismo que el de *Jacobi*, la única diferencia estriba en que el de *Gauss Seidel* se acerca más rápidamente a la solución, siempre y cuando exista convergencia, debido a que una vez que se calcula el valor $x_i(k+1)$, éste se utiliza en la misma iteración; esto es:

$$\begin{aligned}
 x_1^{(k+1)} &= 1/a_{11}(b_1 - a_{12}x_2^{(k)} - a_{13}x_3^{(k)} - \dots - a_{1n}x_n^{(k)}) \\
 x_2^{(k+1)} &= 1/a_{22}(b_2 - a_{21}x_1^{(k+1)} - a_{23}x_3^{(k)} - \dots - a_{2n}x_n^{(k)}) \\
 x_3^{(k+1)} &= 1/a_{33}(b_3 - a_{31}x_1^{(k+1)} - a_{32}x_2^{(k+1)} - \dots - a_{3n}x_n^{(k)}) \\
 x_n^{(k+1)} &= 1/a_{nn}(b_n - a_{n1}x_1^{(k+1)} - a_{n2}x_2^{(k+1)} - \dots - a_{n,n-1}x_{n-1}^{(k+1)})
 \end{aligned}$$

$k = 0, 1, 2, \dots$

El método de *Gauss-Seidel*, además de ser en general más eficiente, debido al menor número de operaciones que realiza, requiere de menos memoria para programarse en computadora; únicamente es necesaria una localidad de memoria por cada incógnita, mientras que con el método de *Jacobi* se deben ocupar dos, una para la k ésima aproximación y otra para la siguiente ($k+1$ -ésima). La condición suficiente para la convergencia de este método es la misma que para el de *Jacobi*.

En el caso de 2 dimensiones se resuelven 25.000 ecuaciones y en el caso de 3 dimensiones se deben resolver 6.250 ecuaciones. Cabe aclarar que en las ecuaciones que interviene el término de conductividad es necesario evaluar la resistencia del electrólito. Esta se puede evaluar como:

$$R = d s / dx \quad \dots \quad (III.41)$$

Donde:

s = resistividad

d = distancia entre nodo y nodo

$$R = s / d \text{ (en las caras del cubo)} \quad \dots \quad (III.42)$$

$$R = 2s / d \text{ (aristas del cubo y vértices)} \quad \dots \quad (III.43)$$

Para las demás zonas

III.5 Ejemplos de Aplicación de PROCATSIM

a) A un tanque enterrado.

El sistema está compuesto de un tanque enterrado, al cuál se le aplica un sistema de protección catódica por corriente impresa (figura III.7). Como sabemos la obtención de los valores de potencial mediante la simulación serán indicativos del estado de la interfase metal/electrolito (si la estructura está siendo adecuadamente protegida de acuerdo a la posición o al tipo de ánodo seleccionado). La resistividad del terreno se consideró de 10,000 ohm-cm. El valor de potencial del ánodo se varió desde -775 a -1864 mV. La distancia ánodo-cátodo se estableció en un intervalo de 20-100 cm.

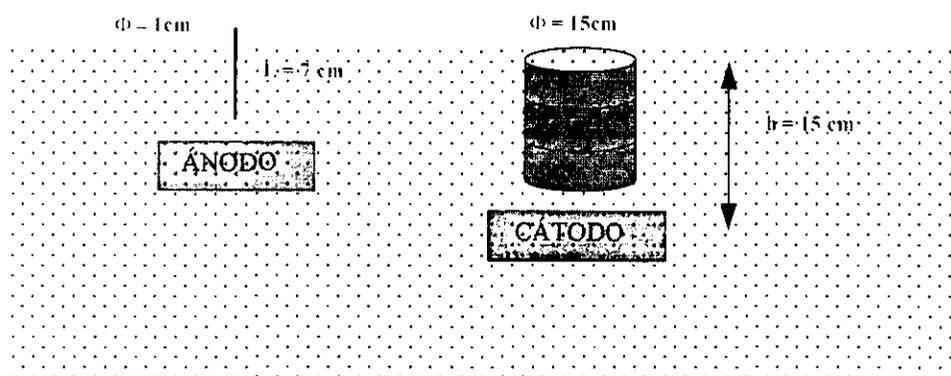


Figura III. 7. Sistema Modelado.

b) Problema de un tanque electrolítico (problema externo).

El programa de simulación *PROCATSIM*, se aplicó a un problema de demostración de un par galvánico sumergido en agua de mar, este mismo problema fue realizado por Munn⁽⁷⁰⁾. El utilizó el programa computacional conocido como *MARC* (utilizando el método de diferencias finitas), en su opción de transferencia de calor, y el programa computacional de diferencias finitas llamado *GALVANALYSIS* e hizo la correlación con mediciones experimentales.

Las Figura III.8 describe la geometría del experimento que fue analizado. Una placa de hierro y una barra de Zinc fueron sumergidas en el tanque conteniendo agua de mar y conectados eléctricamente desde afuera. Después de que se percibió que la transición de las distribuciones de potencial terminaron (aproximadamente en 2 horas), los valores de potencial a través del electrolito fueron medidos con una probeta *Luggin* contra un electrodo de referencia de calomel estándar y desplegados sobre un voltímetro digital.

El Zinc tenía un potencial fijo de - 1005 mV y el electrolito una conductividad de 0.04 mho/cm.

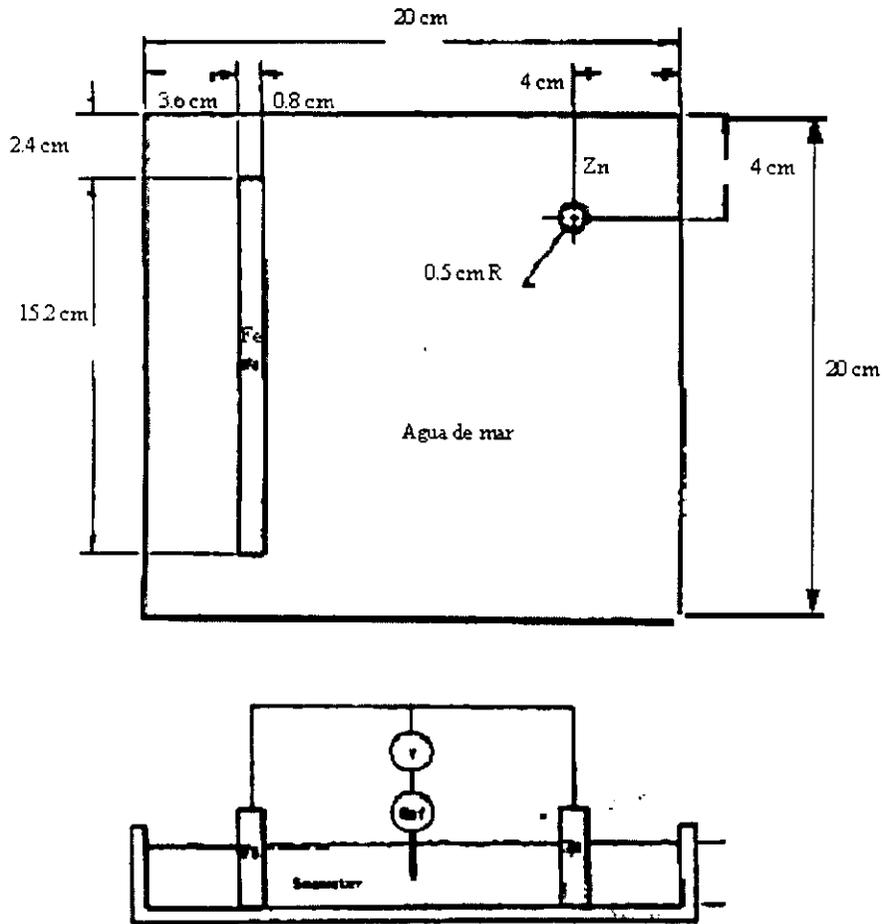


Figura III.8 Geometría del experimento del tanque electrolítico⁽⁷⁰⁾.

III.6 Programa Computacional Programación del modelo

Un sistema típico de protección catódica se presenta en la Figura III.9:

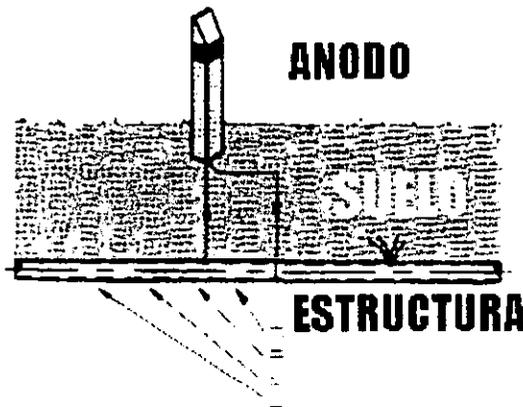


Figura III.9 Sistema de Protección Catódica.

Por las características del problema físico se decidió utilizar la programación orientada a objetos conocida como OOP por sus siglas en inglés, "*Object-Oriented Programming*", la cual se basa en el uso de objetos, como su nombre lo indica. Los objetos son la clave para entender la tecnología orientada a objetos. Nuestro mundo real está lleno de objetos por ejemplo: nuestro perro, el escritorio, la televisión, la bicicleta, nuestro sistema de protección catódica, etc.

Los objetos de software son modelados en forma similar a los objetos del mundo real, ellos tienen un estado y un comportamiento. Un objeto de un programa de software mantiene su estado mediante *variables* y su comportamiento con *métodos*. Por lo que un objeto es un programa compuesto de un paquete de variables y métodos relacionados.

Como se pretende representar una situación física donde el sistema está constituido por elementos (objetos), la selección de un lenguaje que maneje objetos se puede decir que es la selección natural, por lo que se seleccionó utilizar el programa Turbo Pascal 7.

Para representar el sistema de protección catódica, empezaremos por definir nuestro sistema en función de los elementos u objetos que lo componen. El sistema de protección catódica está compuesto de los siguientes objetos:

- ◆ Ánodo
- ◆ Estructura o cátodo
- ◆ Terreno

El programa define a cada uno de estos objetos mediante sus características o atributos, hablando en términos de programación se definen estos elementos mediante sus variables.

Así, se tiene que para el ánodo sus variables o atributos son los siguientes: largo, ancho, altura, material y potencial, así como una descripción. Para el caso de la estructura sus variables o atributos son: longitud, diámetro, material, potencial de protección y descripción de la estructura. Y finalmente para el terreno se representó por una malla formada por un conjunto de nodos discretos que están conectados por elementos resistivos que representan al electrolito (ver Figura III.5). Para la representación de 2D se tienen 25.000 nodos y en una representación de 3D se tienen 6.250 nodos, cada uno de estos nodos cuenta con tres atributos: potencial, resistividad y tipo de nodo.

La introducción de los atributos del ánodo es de acuerdo a una selección, la cual presenta tres opciones:

- ◆ directa de atributos Ánodo galvánico
- ◆ Ánodo corriente impresa
- ◆ Captura

El programa asigna los atributos al ánodo del sistema tan sólo para las opciones de ánodo galvánico y captura directa de atributos, en cuanto al ánodo de corriente impresa debido al potencial que maneja es variable: esta opción tan sólo se maneja como una guía que ayude al usuario a conocer las características de los diferentes tipos de ánodos de corriente impresa y sus campos de aplicación, con esta información el usuario puede introducir los datos de un ánodo específico a través de la opción de captura directa.

Para introducir los valores de la estructura el programa presenta una ventana mediante la cual se capturan los atributos de la estructura o cátodo.

Para el valor de la resistividad del terreno, el programa presenta dos opciones:

- ◆ Terreno homogéneo (ec. de *Laplace*).
- ◆ Terreno estratificado (ec. de *Darcy*).

Para el terreno homogéneo en toda la malla del terreno se considera que tiene un valor único de resistividad, en donde el usuario puede introducir un valor desde 50 hasta 50000 ohm-cm.

Para el terreno estratificado el programa está considerando la profundidad del terreno, el cual está constituido por 10 capas, a cada una de las cuales puede asignarse un valor. (ver figura III.3)

Para terminar de definir el sistema de protección catódica, el programa en primer lugar solicita la escala del modelo, esta puede ser desde 1:1 hasta una escala de 200:1.

En las siguientes dos opciones del programa, se introducen valores que ubican la posición del ánodo y del cátodo en el modelo.

Una vez definido los objetos del sistema mediante sus atributos o propiedades (variables) y su posición dentro del modelo, tan sólo resta simular la distribución de potencial en el sistema de protección catódica para una estructura enterrada. Antes de simular la distribución del potencial el

Modelación

Punto Nodal	Ecuación
1	$\phi_{1,1} = 1/4 [2*\phi_{1,2} + 2*\phi_{2,1}]$
2	$\phi_{1,10} = 1/4 [2*\phi_{1,9} + 2*\phi_{2,10}]$
3	$\phi_{10,1} = 1/4 [2*\phi_{9,1} + 2*\phi_{10,2}]$
4	$\phi_{10,10} = 1/4 [2*\phi_{10,9} + 2*\phi_{9,10}]$
5	$\phi_{1,j} = 1/4 [2*\phi_{1,j} + \phi_{1,j-1} + \phi_{1,j+1}]$
6	$\phi_{i,1} = 1/4 [2*\phi_{i,2} + \phi_{i-1,1} + \phi_{i+1,1}]$
7	$\phi_{i,10} = 1/4 [2*\phi_{i,9} + \phi_{i-1,10} + \phi_{i+1,10}]$
8	$\phi_{1,j} = 1/4 [2*\phi_{10,j} + \phi_{10,j-1} + \phi_{10,j+1}]$
9	$\phi_{ij} = \text{potencial del ánodo}$
10	$\phi_{i,j} = 1/4 [\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1} + ip/\sigma]$
11	$\phi_{i,j} = 1/4 [\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1}]$

Para el modelo de 3 dimensiones se tiene la siguiente identificación de los puntos nodales de acuerdo a la Figura III.11.

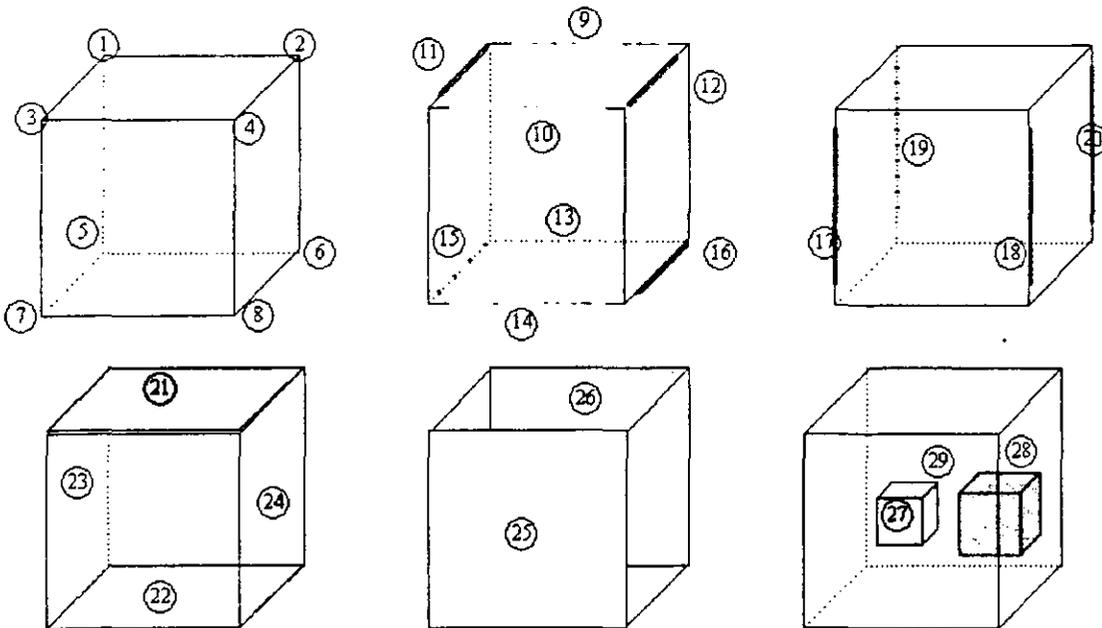


Figura III.11 Modelo de 3D del sistema con la identificación de los puntos nodales

De acuerdo a la figura III.11 se aplican las siguientes ecuaciones para calcular el potencial en los puntos nodales:

Punto Nodal	Ecuación
1	$\phi_{1,1,1} = 1/6 [2*\phi_{1,2,1} + 2*\phi_{2,1,1} + 2*\phi_{1,1,2}]$
2	$\phi_{1,10,1} = 1/6 [2*\phi_{1,9,1} + 2*\phi_{2,10,1} + 2*\phi_{1,10,2}]$
3	$\phi_{10,1,1} = 1/6 [2*\phi_{9,1,1} + 2*\phi_{10,2,1} + 2*\phi_{10,1,2}]$
4	$\phi_{10,10,1} = 1/6 [2*\phi_{10,9,1} + 2*\phi_{9,10,1} + 2*\phi_{10,10,2}]$
5	$\phi_{1,1,10} = 1/6 [2*\phi_{1,2,10} + 2*\phi_{2,1,10} + 2*\phi_{1,1,9}]$
6	$\phi_{1,10,10} = 1/6 [2*\phi_{1,9,10} + 2*\phi_{2,10,10} + 2*\phi_{1,10,9}]$
7	$\phi_{10,1,10} = 1/6 [2*\phi_{10,2,10} + 2*\phi_{9,1,10} + 2*\phi_{10,1,9}]$
8	$\phi_{10,10,10} = 1/6 [2*\phi_{10,9,10} + 2*\phi_{9,10,10} + 2*\phi_{10,10,9}]$
9	$\phi_{i,j,1} = 1/6 [\phi_{1,j-1,1} + \phi_{1,j+1,1} + 2*\phi_{2,j,1} + 2*\phi_{1,j,2}]$
10	$\phi_{10,j,1} = 1/6 [\phi_{10,j-1,1} + \phi_{10,j+1,1} + 2*\phi_{9,j,1} + 2*\phi_{10,j,2}]$
11	$\phi_{i,1,1} = 1/6 [\phi_{i-1,1,1} + \phi_{i+1,1,1} + 2*\phi_{i,2,1} + 2*\phi_{i,1,2}]$
12	$\phi_{i,10,1} = 1/6 [\phi_{i-1,10,1} + \phi_{i+1,10,1} + 2*\phi_{i,9,1} + 2*\phi_{i,10,2}]$
13	$\phi_{i,j,10} = 1/6 [\phi_{1,j-1,10} + \phi_{1,j+1,10} + 2*\phi_{2,j,10} + 2*\phi_{1,j,9}]$
14	$\phi_{10,j,10} = 1/6 [\phi_{10,j-1,10} + \phi_{10,j+1,10} + 2*\phi_{9,j,10} + 2*\phi_{10,j,9}]$
15	$\phi_{i,1,10} = 1/6 [\phi_{i-1,1,10} + \phi_{i+1,1,10} + 2*\phi_{i,2,10} + 2*\phi_{i,1,9}]$
16	$\phi_{i,10,10} = 1/6 [\phi_{i-1,10,10} + \phi_{i+1,10,10} + 2*\phi_{i,9,10} + 2*\phi_{i,10,9}]$
17	$\phi_{10,1,k} = 1/6 [\phi_{10,1,k-1} + \phi_{10,1,k+1} + 2*\phi_{9,1,k} + 2*\phi_{10,2,k}]$
18	$\phi_{10,10,k} = 1/6 [\phi_{10,10,k-1} + \phi_{10,10,k+1} + 2*\phi_{9,10,k} + 2*\phi_{10,9,k}]$
19	$\phi_{1,1,k} = 1/6 [\phi_{1,1,k-1} + \phi_{1,1,k+1} + 2*\phi_{2,1,k} + 2*\phi_{1,2,k}]$
20	$\phi_{1,10,k} = 1/6 [\phi_{1,10,k-1} + \phi_{1,10,k+1} + 2*\phi_{2,10,k} + 2*\phi_{1,9,k}]$
21	$\phi_{i,j,1} = 1/6 [\phi_{i-1,j,1} + \phi_{i+1,j,1} + \phi_{i,j-1,1} + \phi_{i,j+1,1} + 2*\phi_{i,j,2}]$
22	$\phi_{i,j,10} = 1/6 [\phi_{i-1,j,10} + \phi_{i+1,j,10} + \phi_{i,j-1,10} + \phi_{i,j+1,10} + 2*\phi_{i,j,9}]$
23	$\phi_{i,1,k} = 1/6 [\phi_{i-1,1,k} + \phi_{i+1,1,k} + \phi_{i,1,k-1} + \phi_{i,1,k+1} + 2*\phi_{i,2,k}]$
24	$\phi_{i,10,k} = 1/6 [\phi_{i-1,10,k} + \phi_{i+1,10,k} + \phi_{i,10,k-1} + \phi_{i,10,k+1} + 2*\phi_{i,9,k}]$
25	$\phi_{10,j,k} = 1/6 [\phi_{10,j-1,k} + \phi_{10,j+1,k} + \phi_{10,i,k-1} + \phi_{10,j,k+1} + 2*\phi_{2,j,k}]$
26	$\phi_{1,j,k} = 1/6 [\phi_{1,j-1,k} + \phi_{1,j+1,k} + \phi_{1,j,k-1} + \phi_{1,j,k+1} + 2*\phi_{9,j,k}]$
27	$\phi_{i,j,k} = \text{potencial del ánodo}$
28	$\phi_{i,j,k} = 1/6 [\phi_{i-1,j,k} + \phi_{i+1,j,k} + \phi_{i,j-1,k} + \phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j,k-1} + \phi_{i,j,k+1} + ip/\sigma]$
29	$\phi_{i,j,k} = 1/6 [\phi_{i-1,j,k} + \phi_{i+1,j,k} + \phi_{i,j-1,k} + \phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j,k-1} + \phi_{i,j,k+1}]$

Una vez definidas las ecuaciones que se utilizarán para cada punto nodal, el programa inicializa valores, asignando un potencial de -2000 mV a cada uno de los puntos nodales y se le asigna un valor de ip (de -10 amperes para el caso del tanque enterrado), entonces se inicia un ciclo en el cual se aplica el método numérico y en cada iteración se calculan los valores de potencial para

cada punto nodal. Si la diferencia de los potenciales del cálculo n con respecto al cálculo n-1 es menor o igual al factor de convergencia = 0.0001, entonces el programa sale del ciclo, si este no es el caso se vuelve a aplicar el método de diferencias finitas.

Se debe de aclarar que la conductividad se calcula en función de la resistividad (un promedio si abarca varios estratos del terreno) y de la distancia que existe entre ánodo y cátodo.

Una vez efectuado el cálculo, el programa activa tanto los reportes gráficos y tabulares para la distribución del potencial en el modelo.

El algoritmo de solución del modelo de simulación por diferencias finitas se muestra en la Figura III.12 y una parte del programa, en donde se realizan los cálculos se encuentra en el apéndice D. El programa se elaboró en *Turbopascal for Windows* ⁽⁶⁹⁾ para aprovechar la claridad de resultados obtenidos en la simulación además de que se pueden incluir una serie de ayudas que pueden ayudar al usuario en el mejor entendimiento de la corrosión.

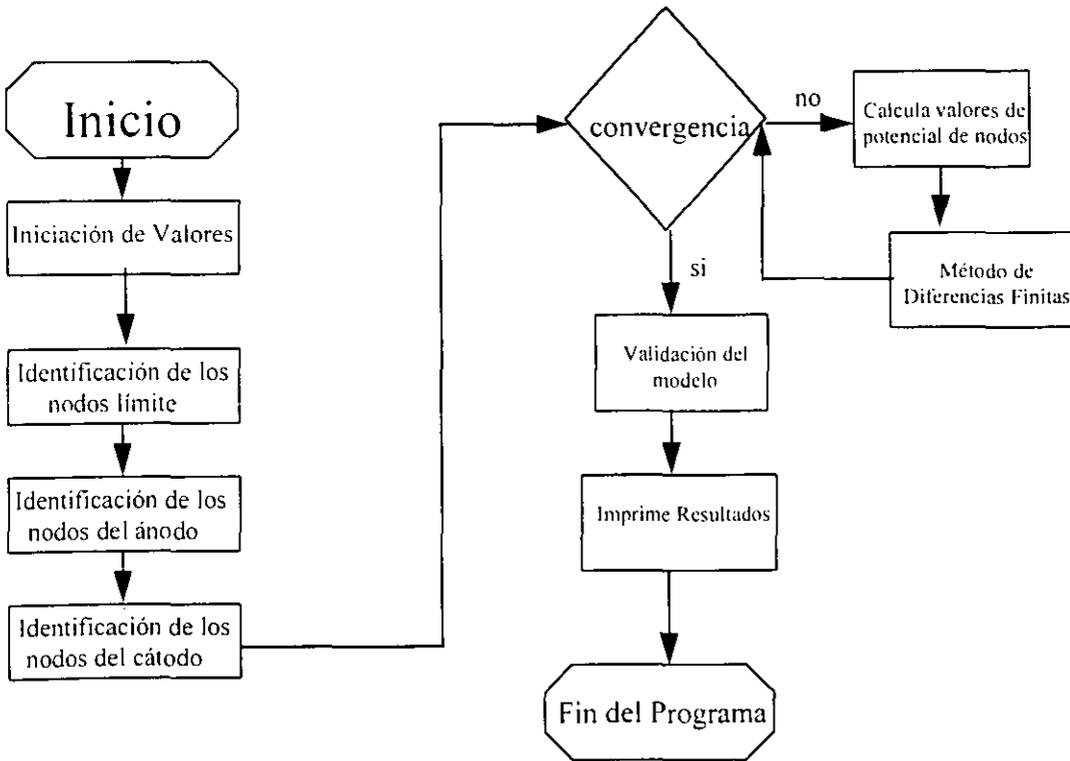


Figura III.12 Diagrama de flujo del programa PROCATSIM.

IV. RESULTADOS

a) Tanque Enterrado

El programa permite determinar la distribución de potencial en dos y tres dimensiones en forma tabular y gráfica. Se puede observar que los valores de potencial en dos y tres dimensiones cambian, debido a la consideración de que los valores de resistividad en "x" e "y" son diferentes. Se muestran a continuación la simulación a -1864 mV a distancias que van desde los 20 cm hasta los 100 cm.

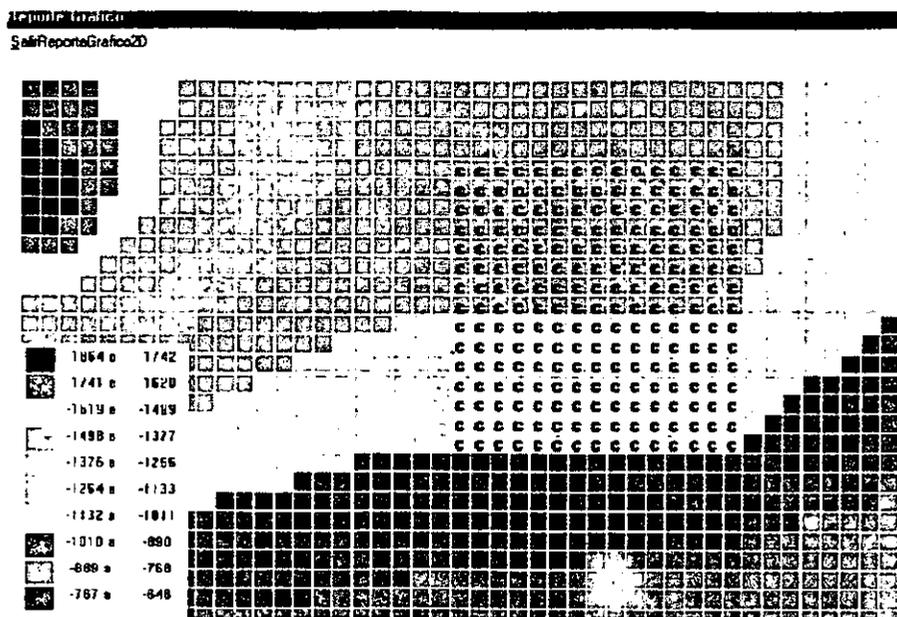


Figura IV.1 Resultados de la distribución de potenciales (potencial de -1864 mV) en dos dimensiones a una distancia ánodo-cátodo de 20cm.

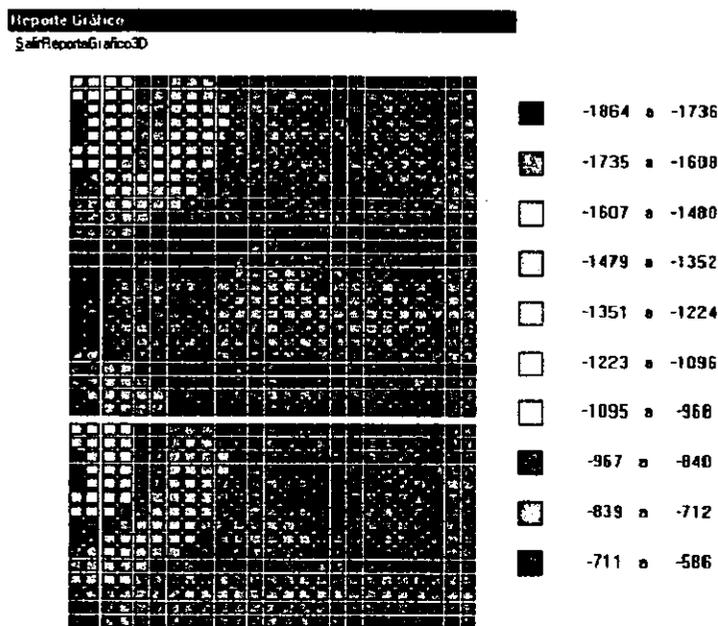


Figura IV.2 Resultados de la distribución en 3 dimensiones (con un potencial de: -1864 mV) a una distancia ánodo-cátodo de 20cm.

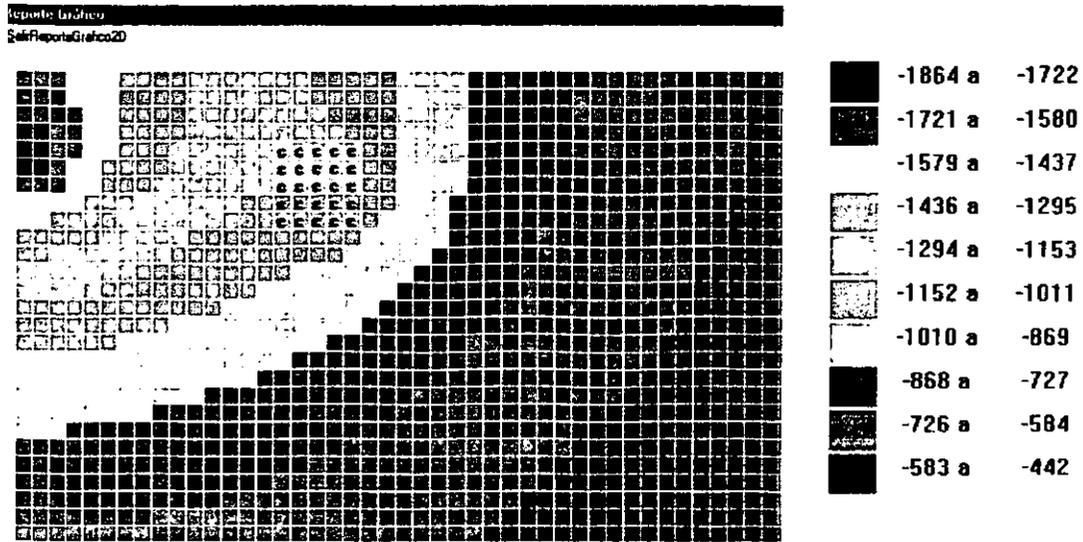


Figura IV.3 Distribución de potencial en dos dimensiones a 40 cm (potencial de -1864)

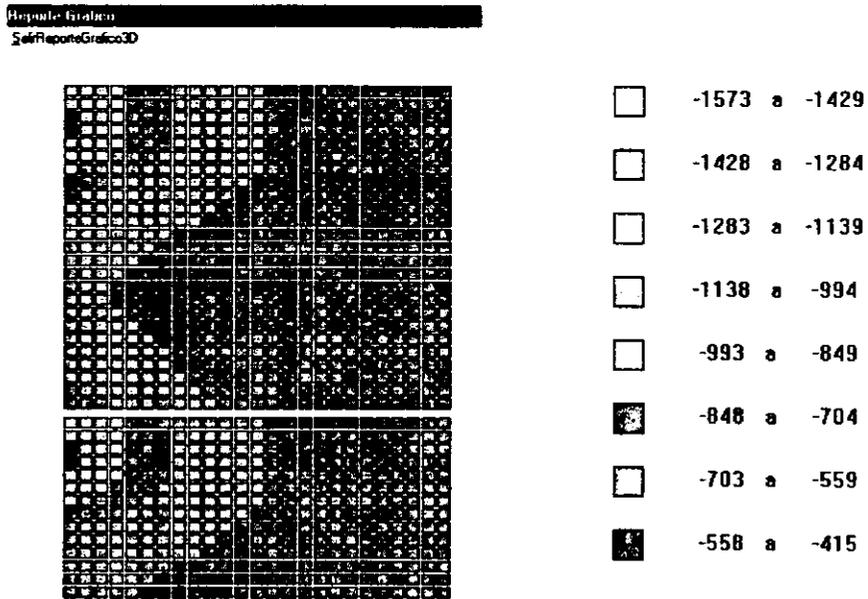
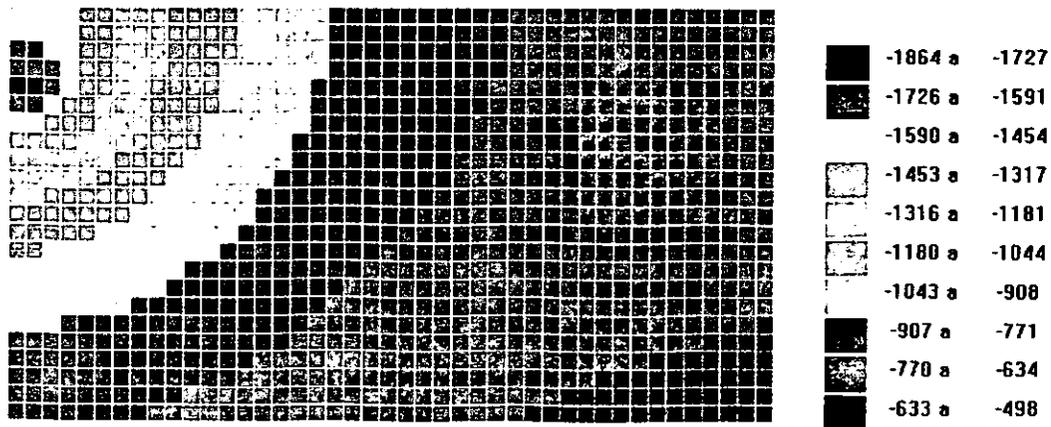
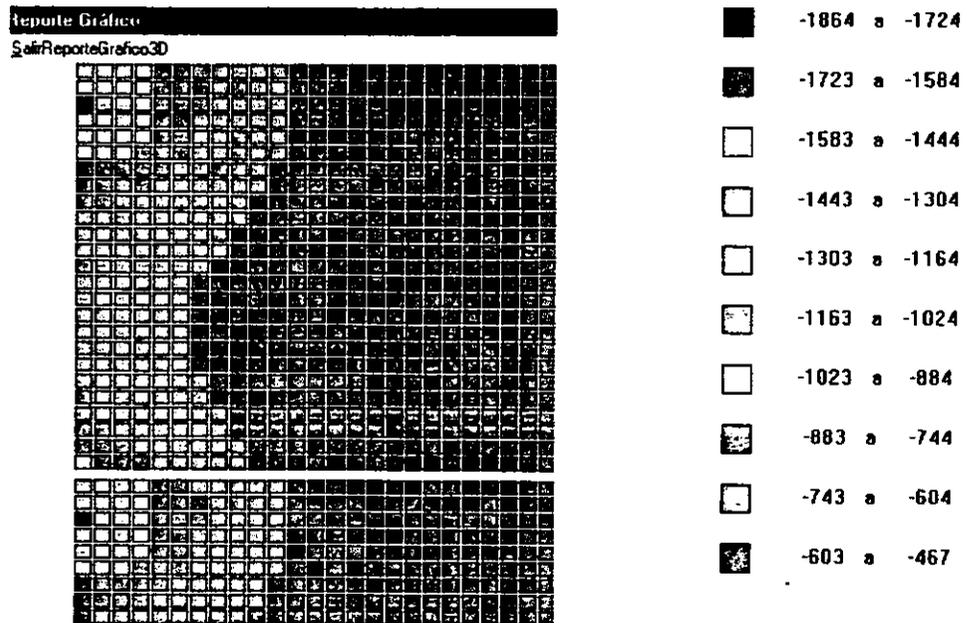


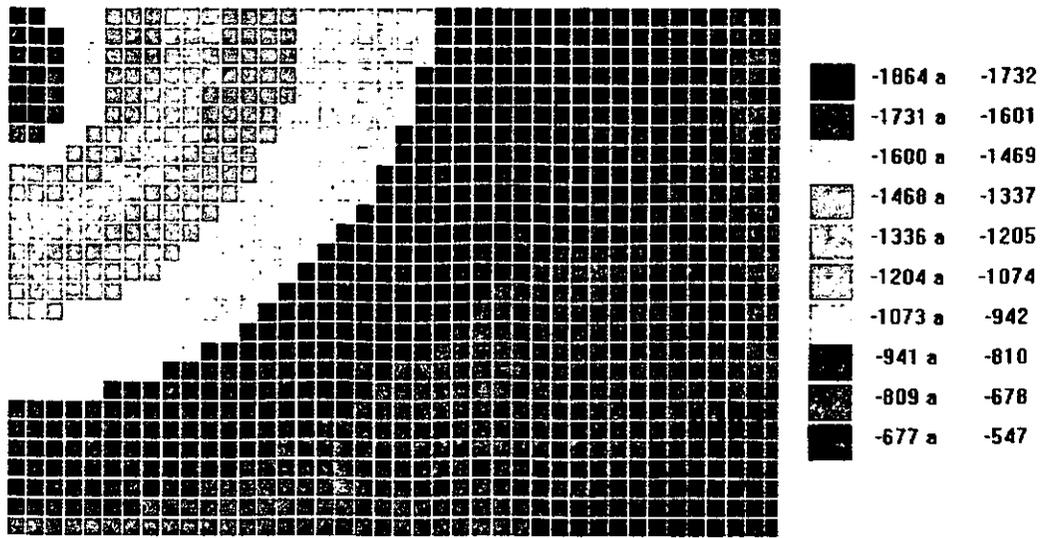
Figura IV.4 La distribución de potencial en tres dimensiones a 40cm (potencial de -1864).



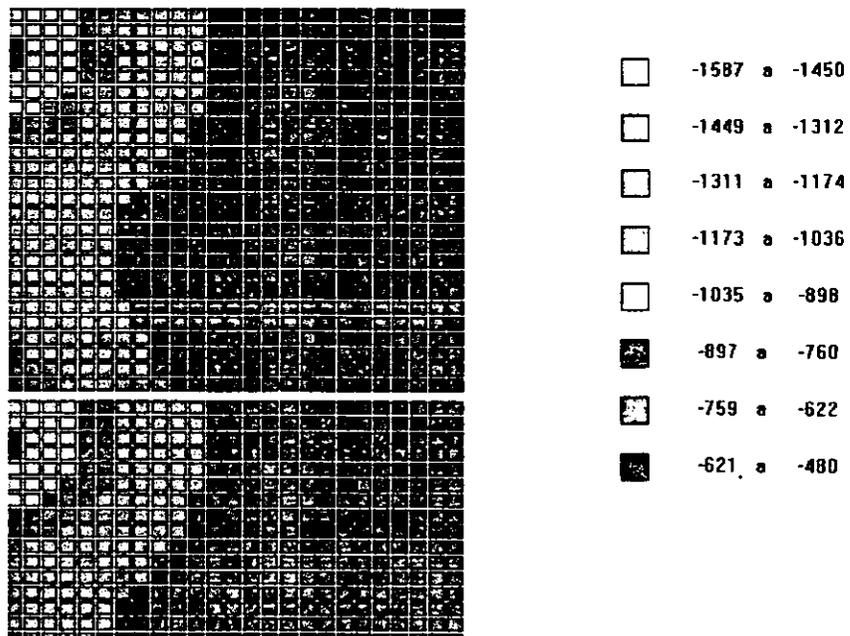
IV.5 La distribución de potencial en 2 dimensiones a 60 cm de distancia (-1864mV)



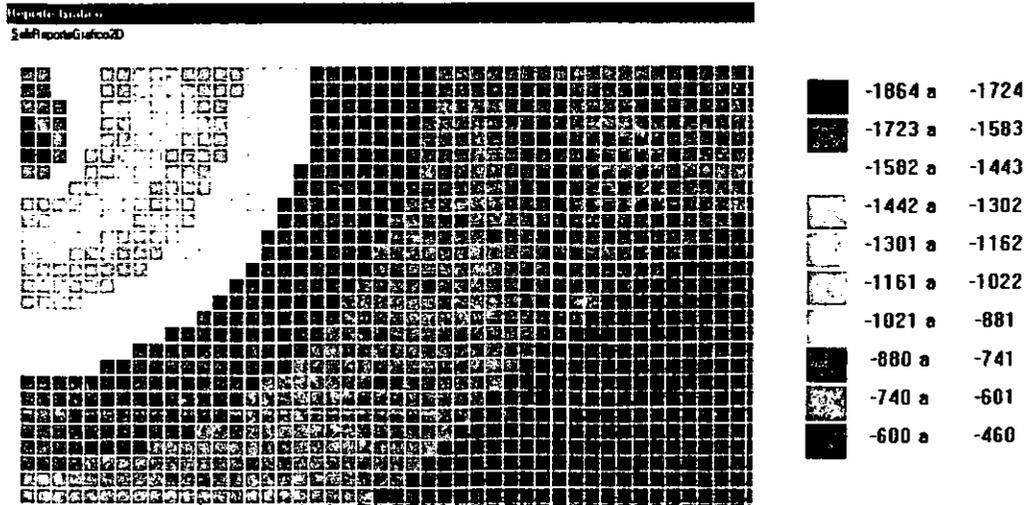
IV.6 La distribución de potencial en 3 dimensiones a 60 cm de distancia(-1864 mV)



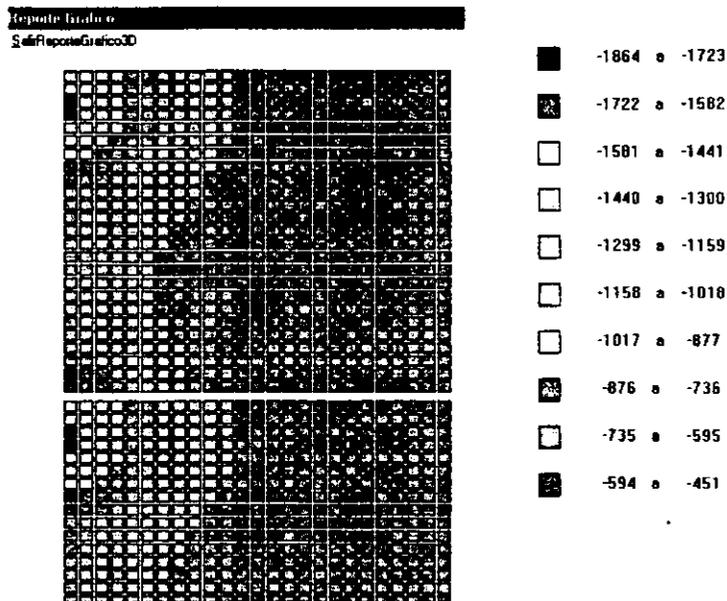
IV.7 La distribución de potencial en 2 dimensiones a 80 cm



IV.8 La distribución de potencial en 3 dimensiones a 80 cm



IV.9 La distribución de potencial en 2 dimensiones a 100 cm



IV.10 La distribución de potencial en 3 dimensiones a 100 cm

B) Tanque electrolítico

Los resultados obtenidos por *Munn* fueron obtenidos a través de elemento finito y por diferencias finitas por medio de los paquetes *MARC* y *GALVANALYSIS*, son mostrados en la figura IV.4, y los resultados por *PROCATSIM* se muestran en la figura IV.5

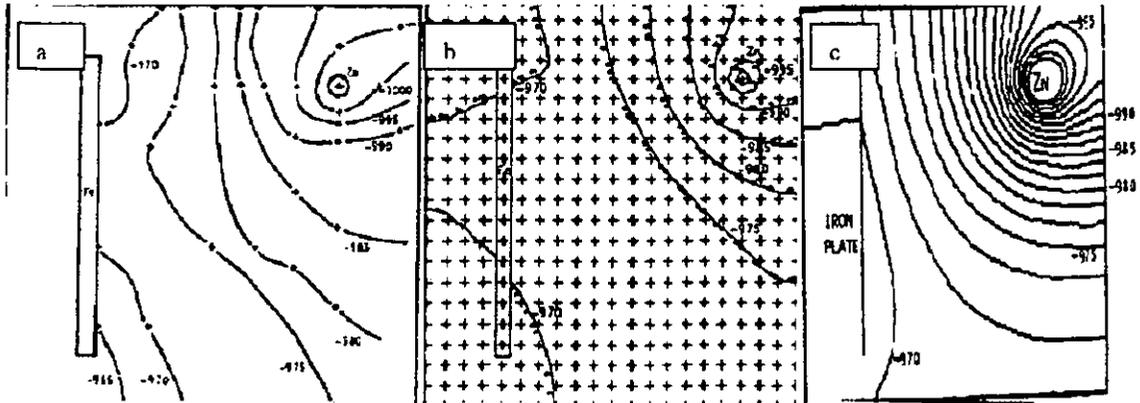
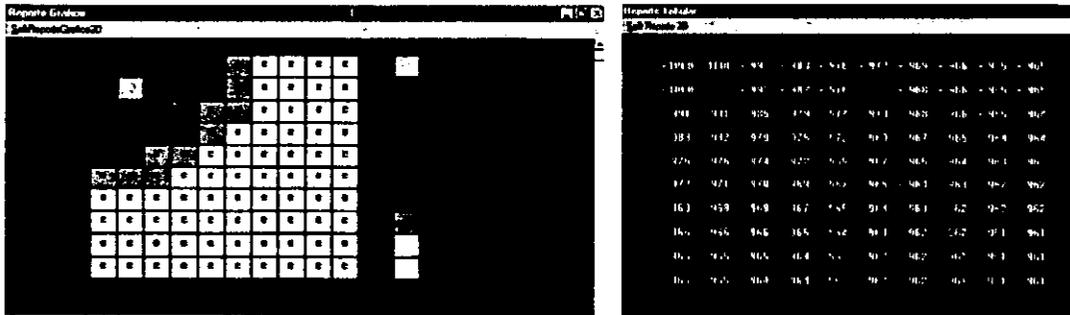


Figura IV.4 Resultados del tanque electrolytico

- (a) Medición experimental de los potenciales.
- (b) Resultados predecidos por Análisis de Elemento Finito, MARC.
- (c) Resultados predecidos por Análisis de Diferencias Finitas, GALVANALYSIS.



IV.5 La distribución de potencial en 2 dimensiones (en forma gráfica y tabular) del problema del tanque electrolytico

IV.1 Análisis de Resultados

a) Tanque enterrado

Los resultados que se obtuvieron experimentalmente en el problema del tanque enterrado al compararlos con los obtenidos por PROCATSIM, muestran una gran consistencia, siendo la mayor aproximación cuando se cuenta con un modelo de malla más fino. En la simulación realizada se consideró un valor promedio de 10,000 ohms-cm, si bien entre mejor caracterizado se tenga el terreno es posible obtener mayor exactitud en la simulación.

En el caso de la simulación realizada en terreno, se estableció una serie de reglas que permitieran al modelo converger por lo que, el numero de iteraciones dependió del potencial del ánodo así como de la distancia entre ánodo y cátodo.

Se puede apreciar que los valores obtenidos en 3 dimensiones muestran en general un porcentaje de error menor que los obtenidos en 2 dimensiones, esto se puede atribuir a que se toma en cuenta los valores de resistividad en 3 dimensiones por lo se realizan una mayor

Resultados

cantidad de cálculos los cuáles consideran la profundidad y posición a la que se encuentran tanto el ánodo como el cátodo.

En la siguiente tabla se realiza la comparación de los resultados obtenidos en 2 y 3 dimensiones contra los valores reales obtenidos en las pruebas de campo.

TABLA IV.I.I Valores de Potencial en 2 y 3 dimensiones

E ánodo -775	20	40	60	80	100
Ereal	-400	-404	-386	-219	-386
E simulado 2D	-383	-390	-342	-245	-327
E simulado 3D	-418	-403	-388	-221	-328
error 2D	4.25	3.47	11.40	-11.87	15.28
error 3D	-4.50	0.25	-0.52	-0.91	15.03

E ánodo -1385	20	40	60	80	100
Ereal	-450	-443	-426	-400	-438
E simulado 2D	-402	-390	-389	-361	-388
E simulado 3D	-428	-481	-433	-446	-453
error 2D	10.67	11.96	8.69	9.75	11.42
error 3D	4.89	-8.58	-1.64	-11.50	-3.42

E ánodo -1690	20	40	60	80	100
Ereal	-502	-501	-485	-434	-489
E simulado 2D	-455	-440	-438	-403	-514
E simulado 3D	-469	-539	-490	-457	-490
error 2D	9.36	12.18	9.69	7.14	-5.11
error 3D	6.57	-7.58	-1.03	-5.30	-0.20

E ánodo -1864	20	40	60	80	100
Ereal	-550	-546	-551	-501	-543
E simulado 2D	-597	-527	-512	-464	-514
E simulado 3D	-518	-556	-545	-466	-500
error 2D	-8.55	3.48	7.08	7.39	5.34
error 3D	5.82	-1.83	1.09	6.99	7.92

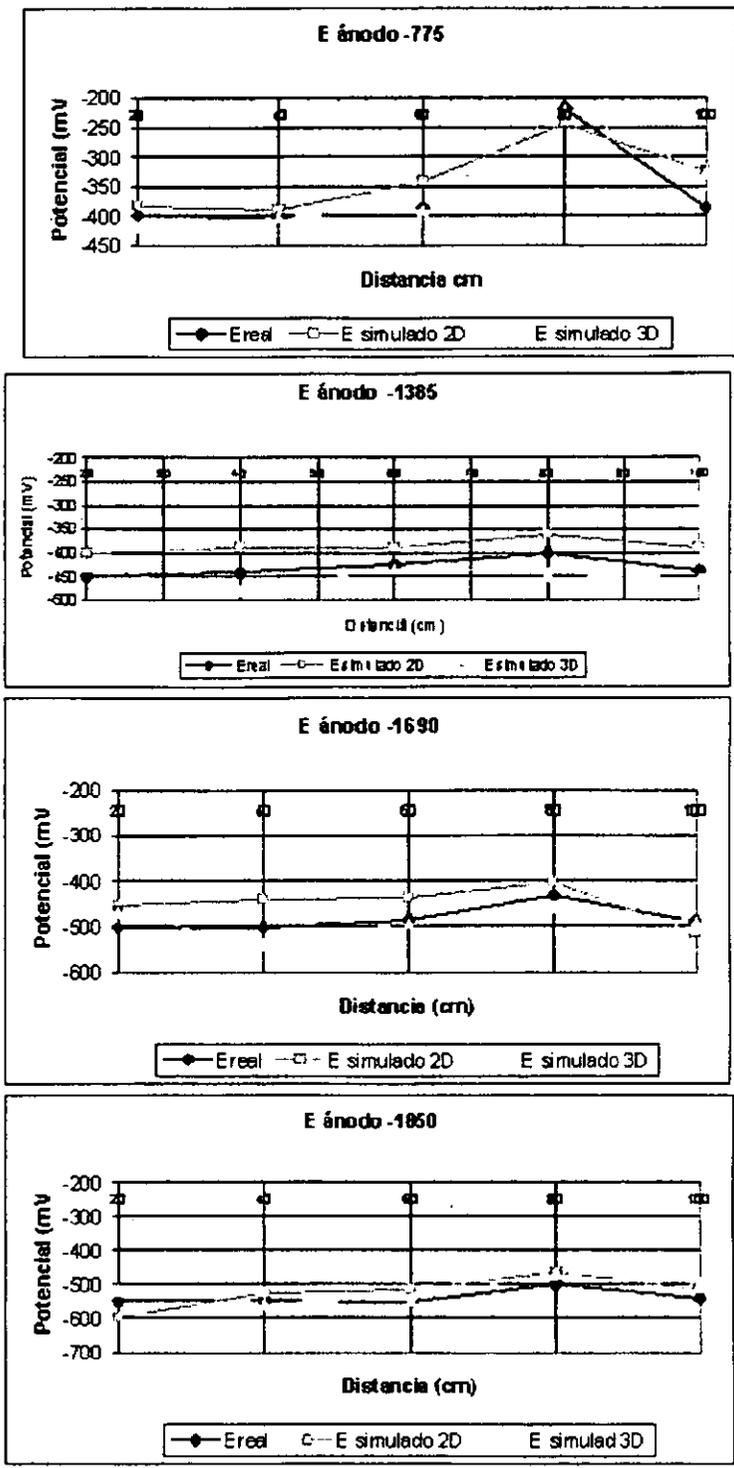


Figura IV.1.1 Comparación de los valores de potencial obtenidos en 2 y 3 dimensiones con respecto a los valores experimentales

B) Tanque electrolítico

Los resultados obtenidos por *Munn* por tres medios: el experimental, por elemento finito y por diferencias finitas fueron bastante consistentes, todos muestran una adecuada polarización de la placa de hierro de un potencial cercano a los - 970 mV vs. un electrodo de referencia ECS . Al comparar los resultados obtenidos por *Munn* por los obtenidos con PROCATSIM, observamos una gran similitud en los resultados obtenidos, sólo existiendo una variación de 1 mV en el cátodo, ya que el valor de potencial de la placa de hierro fue de - 971 mV. En zonas más alejadas del cátodo existe tan sólo una diferencia máxima de 5 mV. Se puede apreciar que PROCATSIM en su opción de electrolitos homogéneos logra muy buenos resultados.

DISTANCIA (cm)	PROCATSIM (mV)	GALVANALYSIS (mV)	MARC (mV)
5	-991	-990	-995
10	-982	-985	-990
15	-976	-980	-985
20	-971	-972	-972

Tabla IV.1.2 Resultados obtenidos en el problema del tanque electrolítico.

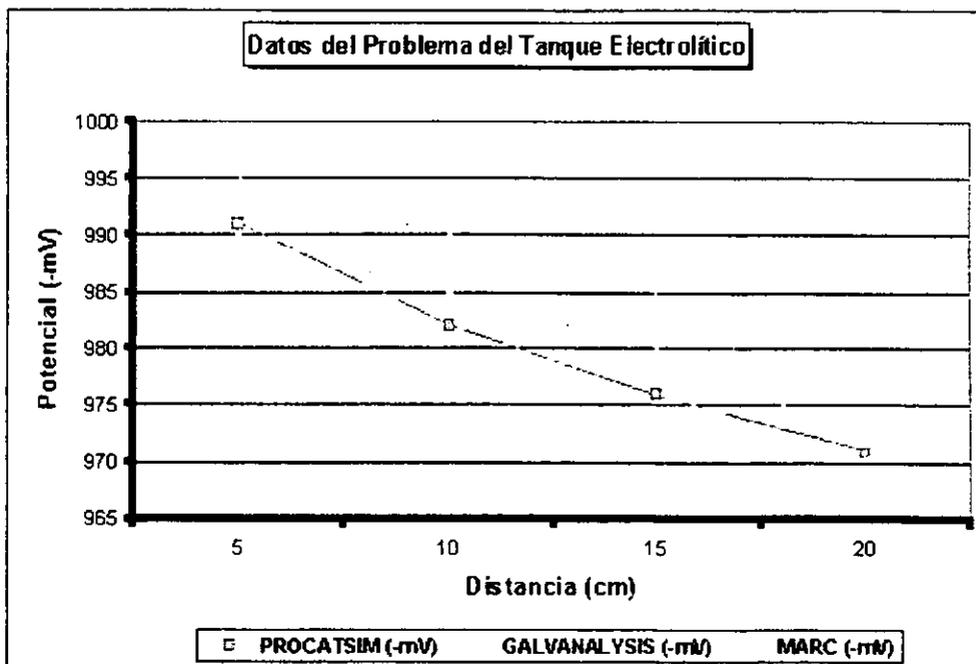


Figura IV.1.2 Comparación de valores de potencial en 2 dimensiones para el problema del tanque electrolítico.

V. CONCLUSIONES

Existen varias conclusiones que se pueden deducir de la investigación y desarrollo de esta tesis. La conclusión más importante es que los métodos usados anteriormente para determinar el estado de corrosión de un sistema galvánico o para diseñar un sistema que busca minimizar la corrosión (por ejemplo, selección de materiales o protección catódica) no han sido capaces de predecir el estado electroquímico de un sistema galvánico. Los métodos tradicionales que utilizan soluciones matemáticas a la ecuación de *Laplace* y "soluciones exactas" para las "resistencias de los ánodos" no son muy exactas al ser utilizadas en geometrías generales y en medios heterogéneos, por lo que se hace necesario utilizar técnicas numéricas para resolver dicho problema.

El trabajo de simulación efectuado en los sistemas seleccionados, mostró una buena aproximación con los valores reales tanto para un medio homogéneo como ortotrópico. Las condiciones frontera impuestas en la solución de las ecuaciones de *Laplace* y de *Darcy* se establecieron de acuerdo a las características de los sistemas bajo estudio.

El grado de aproximación que se puede alcanzar por el método numérico de diferencias finitas, es altamente dependiente del grado de discretización (o finesa de la malla) del sistema a modelar y de la caracterización del comportamiento del electrólito, así como de la polarización del sistema metal/electrólito.

Los programas comerciales que existen en la actualidad (*BEASY*, *CATPRO*, *CPOIS*, *MARC* etc.) son utilizados en proyectos que tienen un alto costo (estos proyectos se encuentran por lo general en la industria del petróleo y gas), éste tipo de programas requieren de mayores recursos computacionales además del conocimiento de técnicas numéricas más complejas (BEM, FEM). éstos métodos numéricos de elemento finito y de elemento frontera han sido en la actualidad más explotados en problemas de corrosión en gran medida debido a se requieren tiempos menores de solución con respecto al de diferencias finitas. Esto último es parcialmente cierto, ya que en la actualidad el avance que ha tenido las computadoras ha permitido que éstas sean más poderosas como queda demostrado a continuación.

Tomando como ejemplo el tiempo utilizado por *Munn*⁽⁷⁰⁾, él reportó que el tiempo de programación y modelación para el análisis del tanque electrolítico fue de aproximadamente de 1 hora, y el tiempo de cálculo sobre una microcomputadora VAX 11/782 fue de aproximadamente 16 minutos y la graficación de resultados se llevó cerca de 5 minutos en una *Tektronix 4014*. El mismo problema que fue analizado con el paquete *GALVANALYSIS*, usó un tiempo de pre-procesamiento fue de ½ hora y el tiempo de solución sobre una microcomputadora fue de aproximadamente 8 horas y el tiempo que se llevo graficar la solución como líneas isopotenciales fue de aproximadamente ½ hora. Este mismo problema al ser ejecutado mediante *PROCATSIM*, se obtuvo que el tiempo de pre-procesamiento es de aproximadamente 10 minutos y el tiempo de cálculo en dos dimensiones es de tan sólo un par de segundos, en el caso de tres dimensiones se tarda cerca de 8 segundos (incluyendo la graficación de resultados en ambas dimensiones) utilizando una PC Compaq.

Estos datos nos permiten desmentir que el método de diferencias finitas es un método de solución "lento", este tiempo de cálculo y pre-procesamiento se verá muy influenciado por el tipo de discretización, el modelo utilizado, además del tipo de computadora utilizada.

A continuación se mencionan de manera general las ventajas y desventajas que representa *PROCATSIM* con respecto a otros trabajos desarrollados:

Ventajas:

- ◆ Flexibilidad en la modelación del ánodo, cátodo y electrólito
- ◆ Se puede realizar la simulación en 2 y 3 dimensiones
- ◆ La cantidad de memoria requerida es significativamente menor que la utilizada por otros programas
- ◆ El programa corre en ambiente Windows y en una computadora personal
- ◆ No requiere de elementos para llevar a cabo la simulación
- ◆ No se requiere ser un experto en el manejo del programa
- ◆ Se incluye un sistema de ayudas y utilerías (ver apéndice E) que facilitan el estudio de la corrosión.
- ◆ Se cuenta con una serie de programas que permiten calcular el número y vida de ánodos tanto para corriente impresa como para ánodos galvánicos.

Desventajas:

- ◆ Dificultad de modelar límites curvos u oblicuos ya que esto nos conduciría a llevar una discretización de una malla no uniforme (simulación de geometrías no simples)
- ◆ No simula los efectos que podrían tener los recubrimientos en pinturas, grietas, cambios de sección, corrientes vagabundas, caídas de voltaje, etc.
- ◆ No analiza efectos temporales y dinámicos
- ◆ Existe un límite de nodos en la simulación en 2 y 3 dimensiones
- ◆ Se requiere de una buena caracterización del electrólito

Como sugerencias se propone que:

- 1.- *PROCATSIM* siga desarrollándose hasta alcanzar un grado de sofisticación que le permita a la computadora "decidir" qué método numérico (FDM, FEM, BEM) utilizar en la simulación de un problema de corrosión galvánica o un sistema de protección catódica.
- 2.- La creación de una interfase para que el programa sea capaz de recabar valores de campo de la resistividad de un medio, a través de una tomografía (ver apéndice F) y poder llevar a cabo la simulación.
- 3.- Hacer de este programa un sistema experto, en el que se busque una mayor interactividad entre el usuario y la computadora. no tan sólo con fines didácticos, sino también en la resolución de problemas relacionados a la corrosión galvánica y protección catódica que sólo un experto pudiera solucionar.
- 4.- Buscar patrocinadores que permita financiar el desarrollo de éste y otros paquetes computacionales relacionados a la corrosión. ya que éste tipo de investigaciones requieren de tiempos de desarrollo largos y de un gran costo económico así como de la formación de un equipo interdisciplinario.

Anexo 1.- MATEMÁTICAS DE LA TEORÍA DE POTENCIAL

La teoría de potencial describe el papel que tiene la geometría en la distribución espacial, del estado o función de una ley física, independientemente de la ley que se trate. El potencial es una función escalar, tal que cuando una existe, su derivada proporciona valores para las variables del vector en el problema: por ejemplo: la fuerza en elasticidad, velocidad en problemas de flujo, transporte de masa en problemas de difusión, y corriente en problemas eléctricos.

En el campo del modelaje electroquímico, la función potencial es el potencial electroquímico (ϕ, mV), la variable de flujo es la densidad de corriente ($i, mA/cm^2$), y la relación entre las dos está gobernada por la resistencia (R, ohm), la cuál esta determinada por la geometría y la resistividad del electrolito ($\rho, ohm.cm$), o como es usada aquí por su recíproco la conductividad ($\sigma, mho/cm$).

La teoría de potencial esta unida al desarrollo del teorema de *Green*, como lo menciona *Menzel*⁽⁷¹⁾ :

$$\int_S \psi \frac{\partial \phi}{\partial n} dS = \int_V \left[\psi \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right] dV \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

Si ψ es una constante, y ϕ es una función potencial de las coordenadas $x, y, y z$, el teorema de *Green* se reduce a :

$$\int_S \psi \frac{\partial \phi}{\partial n} dS = \int_V \psi (\nabla^2 \phi) dV \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

Para ilustrar la importancia de la geometría sobre la distribución de potencial, dos ejemplos sencillos serán descritos. Para un sistema en una dimensión, un conductor lineal puede ser utilizado (figura A.1). Para el flujo de corriente de un electrodo A, a un electrodo B, la resistencia R es:

$$R = \Delta \phi / I = \phi_A - \phi_B / I \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

Donde I es la corriente total que fluye. Si la densidad de corriente se escribe como (usando la ley de Ohm-Fourier de conducción):

$$i = -\sigma M \frac{\partial \phi}{\partial x} = I / A \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

Entonces, la resistencia sobre la distancia l puede escribirse como:

$$R = l / \sigma A \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

Este es un desarrollo bastante simple por el arreglo sencillo de los electrodos; puede observarse que la resistencia (R) es lineal con la distancia l . Pequeñas perturbaciones a éste arreglo añade una gran complejidad al problema. Situaciones similares existen para problemas sencillos en dos y tres dimensiones.

Los resultados del problema más sencillo en tres dimensiones (esferas concéntricas) son de ayuda en la descripción de soluciones a problemas más complejos. Para dos electrodos esféricos concéntricos con potencial uniforme (figura A.2), el flujo entre los dos está descrito por:

$$i = -\sigma M \frac{\partial \phi}{\partial r} = I / 4\pi r^2 \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

reordenando,

$$-M \frac{\partial \phi}{\partial r} = I / \sigma 4\pi r^2 \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

e integrando entre los radios de los electrodos,

$$\phi_1 - \phi_2 = I / 4\pi \sigma (1/r_1 - 1/r_2) \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

La resistencia del medio es :

$$R = \Delta \phi / I = 1 / 4\pi \sigma (1/r_1 - 1/r_2) \quad \dots\dots\dots (A.9)$$

De la ecuación (A.9) puede observarse que si r_2 es mucho mayor que r_1 , entonces r_2 tiene poco efecto sobre la resistencia total R . Esto tiene una importante ramificación en el modelaje de sistemas electroquímicos: esto es, si la actividad electroquímica de un problema externo está

localizado alrededor de una región particular, entonces la complejidad o las simplificaciones del modelaje en la geometría del electrolito lejana a aquella región tiene poco efecto sobre la actividad en la región. Sin embargo la incapacidad a modelar extensiones infinitas usando el método de elemento finito podría no afectar significativamente los resultados calculados.

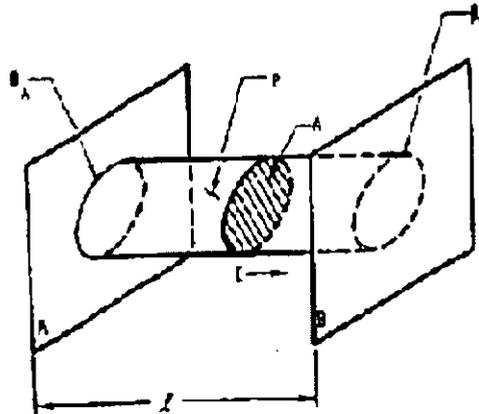


Figura A.1. Conductor lineal en una dimensión.

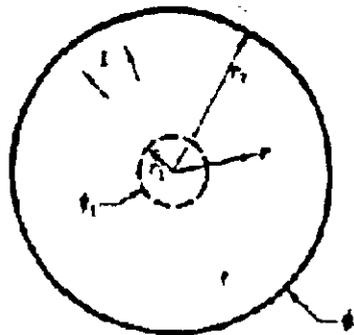


Figura A.2. Conducción eléctrica entre dos esferas concéntricas.

Anexo 2.- MÉTODOS NUMÉRICOS

Muchos problemas en Ingeniería se expresan en forma diferencial, en el campo de la corrosión la ecuación que representa la distribución de potencial en celdas electroquímicas es una ecuación diferencial que nos ayuda a determinar la distribución de potencial en un electrolito con un perfil de concentración y conductividad constantes, desafortunadamente esta ecuación y otras, sólo puede resolverse analíticamente para geometrías muy sencillas con condiciones límite lineales.

El uso de las técnicas numéricas se han hecho necesarias, para poder resolver ecuaciones diferenciales de problemas complejos, ya que son el tipo de problemas que encontramos en condiciones reales.

¿ Qué son los métodos numéricos?

Los métodos numéricos son unas técnicas mediante las cuales es posible formular problemas de tal forma que puedan resolverse usando operaciones aritméticas. Existen varios tipos de métodos numéricos, pero todos éstos comparten una característica en común: son procesos cíclicos o iterativos, en los cuales se repiten una serie de pasos y se basan en la aplicación de las denominadas ecuaciones o fórmulas de recurrencia, que relacionan dos o más elementos consecutivos de una sucesión de números, funciones, matrices, etc.

La aplicación de las técnicas numéricas principian por "discretizar" los sistemas complejos, para así poder estudiar su comportamiento sin dificultad, y posteriormente se vuelve a tomar todo el sistema para resolver todas las incógnitas.

Los métodos numéricos se pueden considerar como un sistema formado por datos de entrada, un algoritmo y una salida, que es la aproximación a la solución. No hay que olvidar que las soluciones que ofrecen los métodos numéricos son aproximaciones de los valores reales "y", por lo tanto, se tendrá un cierto grado de error (el cual será conveniente determinar).

Debido a que el uso de los métodos numéricos implicaba una gran cantidad de operaciones, éstos no fueron utilizados por mucho tiempo, sólo con la llegada de las computadoras a finales de los años cuarenta es cuando las técnicas numéricas cobraron nuevamente importancia.

La llegada de las computadoras proporcionó una herramienta de cálculo muy poderosa además de rápida, por lo que la gran cantidad de operaciones que se tenían que realizar con los métodos numéricos ya no es un obstáculo para el uso de los métodos numéricos. Antes del uso de la computadora, se invertía mucho tiempo en la solución de un problema, en vez de aplicar ese tiempo en la definición del problema y su interpretación figura (B.1.a).

Actualmente las computadoras han permitido dedicarle más tiempo a la formulación del problema, a la interpretación de la solución; y menos tiempo a la solución (figura B.1.b).

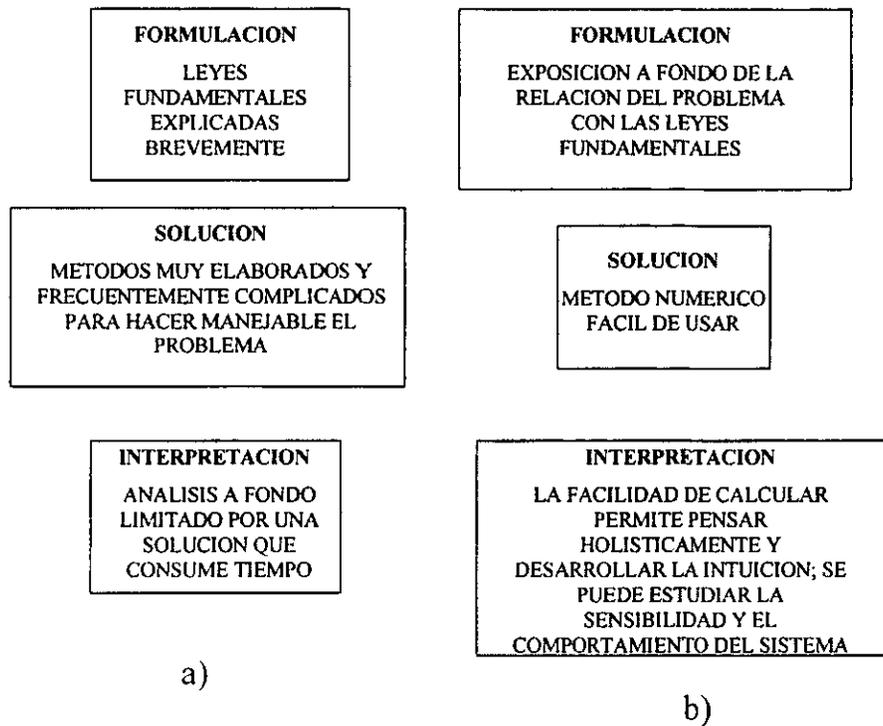


figura B.1. Las tres fases en la solución en problemas de ingeniería, en a) la era anterior a las computadoras y b) la era de las computadoras. Los tamaños de los recuadros indican el nivel de importancia que se dirige a cada fase. Las computadoras facilitan la implementación de técnicas de solución y así permiten un mayor cuidado en la formulación del problema y la interpretación de los resultados.

Los métodos numéricos en el campo de la corrosión se han utilizado en problemas de corrosión galvánica y protección catódica. En ésta última se modela la distribución de corriente, para determinar la eficiencia del sistema de protección. Y en la primera se busca mediante el modelado obtener la distribución de corriente la cuál nos puede ayudar a determinar la velocidad de corrosión.

Los métodos numéricos utilizados en la modelación de la corrosión galvánica y en la protección catódica son:

- ◆ Método de diferencias finitas.
- ◆ Método de elemento finito.
- ◆ Método de elemento frontera.

La elección de uno u otro método va a depender del tipo de sistema que se vaya a simular.

Método de diferencias finitas

Todas las técnicas numéricas buscan una solución aproximada a algún problema físico, mediante la reducción de la infinidad de grados de libertad de un sistema **continuo**, a una serie **finita**, lo cual hace posible la solución del problema numéricamente, utilizando la computadora.

El método de diferencias finitas no es una técnica nueva, ya que el uso de ésta se encuentra reportada en la literatura a comienzos de 1720, para diferentes aplicaciones de teoría de campo.

El método de diferencias finitas reemplaza el operador diferencial de la ecuación diferencial por un operador de diferencia; y, aplicando éste método a problemas de corrosión, se puede representar la variación continua del potencial por una serie de valores discretos sobre la región de interés. La región es "representada" por un arreglo de puntos o **nodos** a través de los cuáles se obtiene la distribución del potencial. Estos nodos son numerados desde "i" hasta "n".

El electrolito es modelado por un conjunto de nodos discretos, los cuáles se pueden conectar por elementos resistivos para representar al electrolito (figura B.2).

Una vez representado el sistema por nodos es necesario especificar las propiedades del sistema así como las condiciones límite (o frontera).

El método de diferencias finitas calcula valores aproximados de la solución en un conjunto finito de puntos, donde otros valores se calculan por medio de la interpolación.

El método numérico de diferencias finitas se puede aplicar en la solución de la ecuación de *Laplace*, ya que es la ecuación que representa la distribución de potencial en celdas electroquímicas en un medio homogéneo e isotrópico. La región es representada como se indica en la figura (B.2), por un arreglo de nodos, en donde se desea determinar la distribución de potencial.

Aspecto matemático

Este método de aproximación numérica consiste en representar variaciones continuas de potencial, estableciendo valores discretos sobre la región de interés. Una región tal se muestra en la figura (B.2) con un arreglo de puntos (nodos), superpuestos sobre una porción de la región, para la cuál la distribución de potenciales se obtendrá por el método numérico. Considerando los puntos 0, 1, 2, 3, y 4 sobre la malla, por continuidad o conservación de carga en un medio conductor (ley de *Kirchoff*) se requiere que:

$$\nabla \cdot i = - (Mq / Mt) = 0 \quad \text{-----} \quad (\text{b.1})$$

Para un sistema estable. Se incluye la relación para intensidad de un campo eléctrico:

$$E = - \nabla \phi \quad \text{-----} \quad (b.2)$$

y la ley de *Ohm* en términos de conductividad

$$i = \sigma E \quad \text{-----} \quad (b.3)$$

la ecuación de continuidad se transforma a:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad \text{ó} \quad \nabla^2 \phi = 0 \quad \text{-----} \quad (b.4)$$

La ecuación de *Laplace*. En puntos del electrólito donde la corriente de polarización puede entrar o salir, esta ecuación de continuidad llega a ser la ecuación de *Poisson*:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) + ip = 0 \quad \text{-----} \quad (b.5)$$

Christopher y Shipman⁽⁷²⁾ utilizaron consideraciones termodinámicas para derivar la ecuación de *Poisson* como una condición del equilibrio electroquímico.

La solución de esta ecuación para la distribución del potencial (ϕ), a través del electrólito determinará las velocidades de corrosión sobre el metal constituyente dentro del sistema.

Para emplear el método de diferencias finitas para esta solución, el electrólito es discretizado dentro de un arreglo en dos dimensiones de nodos, conectados por elementos resistivos representados por el electrólito, fig. (B.2).

Para cualquier nodo (0) en un arreglo planar en dos dimensiones, la ecuación de *Poisson* se transforma en la ley de *Kirchoff*:

$$\nabla \cdot i = 0 \quad \text{-----} \quad (b.6)$$

Reconociendo que el verdadero valor de $M\phi / Mx$, es aproximado por los valores de la malla:

$$(M\phi / Mx)_{1,0} \text{ aprox } \phi_1 - \phi_0 / d \delta \quad \text{y}$$

$$(M\phi / Mx)_{3,0} \text{ aprox } \phi_3 - \phi_0 / d \delta \quad \text{----- (b.7)}$$

Asumiendo que estos valores se aplican a los puntos A y B, respectivamente, la segunda derivada puede definirse:

$$M\phi^2 / Mx^2 \text{ aprox } (M\phi / Mx)_{0,1} - (M\phi / Mx)_{0,3} / \delta^2 = 1 / \delta^2 [\phi_1 + \phi_3 - 2\phi_0] \quad \text{.....}$$

(b.8)

Similarmente,

$$M\phi^2 / My^2 \text{ aprox } 1 / \delta^2 [\phi_2 + \phi_4 - 2\phi_0] \quad \text{..... (b.9)}$$

Entonces, el operador de *Laplace* en dos dimensiones es:

$$M\phi^2 / Mx^2 + M\phi^2 / My^2 \text{ aprox } 1 / \delta^2 [(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) - 4\phi_0] \quad \text{.....(b.10)}$$

Si la ecuación de *Laplace* se aplica,

$$(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) - 4\phi_0 = 0 \quad \text{----- (b.11)}$$

y el potencial en el centro es igual al promedio de los potenciales adyacentes:

$$\phi_0 = 1 / 4 [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4] \quad \text{----- (b.12)}$$

Si, la corriente límite, que entra o sale del electrolito en el punto bajo consideración, la ecuación de *Poisson* es empleada, tal que:

$$\phi_0 - \phi_1 / R + \phi_0 - \phi_2 / R + \phi_0 - \phi_3 / R + \phi_0 - \phi_4 / R + i_p = 0 \quad \text{----- (b.13)}$$

Donde R es la resistencia entre los nodos interiores: (únicamente para un arreglo planar de nodos de $\delta \times \delta$ de espacio).

$$R = \delta / \sigma t \delta = 1 / \sigma \dots\dots\dots (b.14)$$

El espesor (t) puede tomarse como unitario. (Para las orillas de los nodos del modelo, la resistencia debe ajustarse para el límite del electrolito en los nodos). El potencial en el nodo puede resolverse como una función de los potenciales vecinos y por corrientes límites que puedan existir:

$$\phi_0 = [\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + i_p / \sigma] / 4 \dots\dots\dots (b.15)$$

La ecuación (b.15), representa la ecuación de diferencias derivada para aproximar la ecuación diferencial de *Poisson* que gobierna la distribución de potencial en un electrolito.

Las condiciones frontera de la segunda, tercera y cuarto orden, son incorporadas implícitamente por la corriente de polarización (i_p), existiendo únicamente en los nodos que representan los electrodos de la superficie; en $i_p = 0$.

La densidad de corriente de polarización introducida aquí, puede ser determinada por las curvas de polarización para el material del electrodo en el potencial calculado en la iteración previa de la solución.

La solución por el método de diferencias finitas se efectúa matemáticamente a través del arreglo espacial, calculando los potenciales mediante la ecuación (b.15), hasta que se alcance una determinada convergencia.



figura B.2. Representación del electrolito por diferencias finitas en dos dimensiones.

Método de elemento finito

La idea de los elementos finitos viene del matemático R. Courant en su artículo publicado en 1946⁽⁷³⁾ Courant propuso particionar los problemas continuos dentro de regiones triangulares y reemplazar el campo con elementos de aproximación dentro de los triángulos. Esta idea de Courant solo se fue aplicando con el advenimiento de las computadoras y como estas en la década de los 50's eran poseídas por las grandes industrias aeronáuticas fue en esta industria donde floreció el método de elemento finito en el diseño de aviones.

El método de elemento finito (FEM), fue establecido por Turner, Clough, Martin y Topp en un artículo publicado en 1956⁽⁷⁴⁾, y el termino de "método de elemento finito" fue utilizado por Clough en 1960⁽⁷⁵⁾

Conceptos básicos de elemento finito

El diseño ingenieril es ayudado por el análisis ingenieril para predecir el comportamiento de un sistema, frecuentemente se necesita calcular un campo, el cuál es definido como una cantidad que varía con la posición dentro de un sistema o región.

Existen diferentes clase de campo. y cada campo tiene una influencia diferente sobre el funcionamiento de un sistema. En la siguiente tabla aparecen diferentes campos:

CAMPO	POTENCIAL
FLUJO DE CALOR	TEMPERATURA
ESFUERZO MECÁNICO	DESPLAZAMIENTO
CAMPO ELÉCTRICO	VOLTAJE
CAMPO MAGNÉTICO	VECTOR DE POTENCIAL MAGNÉTICO
VELOCIDAD DE FLUJO	POTENCIAL DE FLUIDO

La asociación más cercana con cualquier campo es el potencial. Los campos son relacionados a los potenciales como sus derivadas con respecto a la posición. La forma exacta de la derivada espacial puede variar con el tipo de problema.

Modelación del elemento finito

El cálculo de los campos y potenciales puede realizarse usando el análisis de elemento finito. El análisis comienza haciendo un modelo de elemento finito, del sistema de estudio. El modelo es un ensamble de elementos finitos, los cuales son piezas de diferentes formas y tamaños.

El modelo de elemento finito contiene la siguiente información acerca del sistema que se desea analizar:

- ◆ Geometría (subdividida dentro de elementos finitos)
- ◆ Material
- ◆ Generación (fuentes)
- ◆ Límites

Las propiedades del material, generaciones y límites usualmente se expresan en forma fácil y rápida, pero la geometría es difícil de describir.

El elemento finito puede ser más pequeño en geometrías detalladas y ser de mayor tamaño en otras partes. En cada elemento finito una simple variación del potencial es asumida. Los vértices de los elementos finitos se llaman nodos.

La tarea del programa computacional del elemento finito es resolver todas las incógnitas de los potenciales nodales y los campos de elemento finito.

Cada elemento finito tiene propiedades del material y estas pueden ser iguales o diferentes de las demás propiedades de los otros elementos finitos.

Formulación

El método de elemento finito aplicado en el campo de la corrosión "discretiza" el electrólito continuo dentro de un número de subdominios o "elementos" y a continuación se formula la solución de potencial para cada elemento usando aproximaciones.

Las formulaciones de los elementos son sumadas sobre el dominio entero del electrólito, resultando un sistema de ecuaciones simultáneas, las cuales se resuelven por cualquier método numérico para distribuciones de potencial en estado estable.

A continuación se presenta la formulación de los problemas electroquímicos por medio de la aproximación por residuos ponderados (método de *Galerkin*). Ya que es la aproximación más general, la cual emplea aproximaciones sucesivas, mediante funciones de prueba sobre el dominio (electrólito). La solución verdadera (ϕ) en cualquier punto del dominio es aproximada por una función ($\hat{\phi}$), tal que el error de aproximación, o "residuo" (R) es: $R = \phi - \hat{\phi}$; variando en magnitud a través del dominio.

Este error o residuo debe ser cero: $\int_{\Omega} w_i (\phi - \hat{\phi}) d\Omega = \int_{\Omega} w_i R d\Omega = 0$; donde w_i son las funciones de ponderación para las integrales M sobre el dominio Ω : En éste método las funciones de prueba (las funciones de interpolación son el espíritu del elemento finito), son usadas como las funciones de ponderación.

Formulación de problemas electroquímicos por el método de *Galerkin*

La ecuación de *Poisson* que describe la conducción del electrólito en un medio es la relación de campo:

$$\nabla \cdot \sigma ((\nabla \phi) + ip) = 0 \quad \dots\dots\dots (b.16)$$

Para un medio de conductividad uniforme, esta se expande a:

$$\sigma_{xx} \nabla^2 \phi / \Delta x^2 + \sigma_{yy} \nabla^2 \phi / \Delta y^2 + \sigma_{zz} \nabla^2 \phi / \Delta z^2 + ip = 0 \quad \dots (b.17)$$

Aplicando la condición límite de *Dirichlet*, tenemos:

$$\phi = \phi_B = \text{constante, sobre la superficie del ánodo} \quad \dots (b.18)$$

La ecuación de *Laplace* se aplica si el término de generación de corriente de polarización (*ip*) se considera en la condición límite de *Neumann* :

$$\sigma_{xx} n_x \nabla \phi / \Delta x + \sigma_{yy} n_y \nabla \phi / \Delta y + \sigma_{zz} n_z \nabla \phi / \Delta z + ip = 0 \quad \dots (b.19)$$

Sobre la superficie del cátodo.

Donde n_x, n_y y n_z son los cosenos de la dirección del vector normal a la superficie del cátodo, e *ip* es la densidad de corriente de polarización.

La solución deseada (la distribución de potencial), es aquella que satisface las relaciones de campo (ec. de *Laplace*) sujetas a las condiciones límite sobre el ánodo y el cátodo.

El método de pesos residuales generalmente involucra dos etapas. La primera etapa es asumir una representación funcional aproximada para la variable de campo (potencial), para aproximadamente satisfacer la ecuación diferencial (b.17) y las condiciones límite sobre el ánodo y el cátodo (b.18 y b.19). El error o residuo sobre la substitución de la aproximación dentro de la ecuación diferencial tomando en cuenta las condiciones límite se reduce a alguna tolerancia sobre el dominio por el ajuste de la función. La función que minimiza el residuo promedio sobre el dominio se selecciona como la solución.

Para una formulación de elemento finito del problema de potencial electroquímico representado por las ecuaciones b.17, b.18 y b.19, el potencial puede ser aproximado dentro de un elemento (e) usando las funciones de interpolación (N_i) :

$$\phi^{(e)} = \phi^a = \sum_j^n N_j^{(e)} \phi_j^{(e)} = [N_i]^{(e)} \{\phi_i\}^{(e)} \quad \dots (b.20)$$

Donde $\phi^{(e)}$ es el potencial de aproximado en cualquier punto dentro de un elemento, N_i son las funciones de interpolación definidas sobre los elementos, y $\{\phi_i\}^{(e)}$ es el vector de los valores nodales del potencial no determinados para los m nodos del elemento (e). El uso de las funciones de interpolación del elemento así como las funciones de peso es el caso especial del método de residuos ponderados conocido como el método de *Galerkin*.

El criterio de *Galerkin* es minimizar el residuo (R) de una función (f), la cual representa una ecuación diferencial parcial (edp):

$$I f(\phi) = R \neq 0 \quad \dots\dots\dots (b.21)$$

donde f es definida por:

$$I f(\phi) = \int N_i (edp) dv = 0 \quad \dots\dots\dots (b.22)$$

Cuando se aplica a la ecuación de *Laplace* la ec. (b.17) con $i_p = 0$ es:

$$\int_{V(e)} N_i [\sigma_{xx} M^2 \phi / Mx^2 + \sigma_{yy} M^2 \phi / My^2 + \sigma_{zz} M^2 \phi / Mz^2] dv = R = 0 \quad \dots\dots\dots (b.23)$$

La introducción de la condición límite de la densidad de corriente de superficie de superficie (ec. b.19) requiere la integración (por partes) de la ec.(b.23) para reducir su orden a aquel de la ec. (b.19), tal que la condición límite del cátodo pueda introducirse.

Para el primer termino, con $dv = dx dy dz$ y $dy dz = n.dS$ tenemos que:

$$\int_{V(e)} N_i M / Mx (\sigma_{xx} M \phi^{(e)} / Mx) dx dy dz = \int_{S(e)} \sigma_{xx} M \phi^{(e)} / Mx N_i dx dy dz -$$

$$\int_{V(e)} \sigma_{xx} M \phi^{(e)} / Mx M N_i / Mx dx dy dz = \int_{S(e)} \sigma_{xx} M \phi^{(e)} / Mx n_x N_i dS^{(e)}$$

$$- \int_{V(e)} \sigma_{xx} M \phi^{(e)} / Mx M N_i / Mx dx dy dz \quad \dots\dots\dots (b.24)$$

Realizando esta integración en todos los términos, la ec. (b.23) se convierte, incorporando la suposición que el electrolito es de conductividad isotrópica ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$) en;

$$- \sigma \int_{V(e)} (M \phi^{(e)} / Mx M N_i / Mx + \phi^{(e)} / My M N_i / My + \phi^{(e)} / Mz M N_i / Mz) dx dy dz +$$

$$\int_{S(e)} \sigma (M \phi^{(e)} / Mx n_x + M \phi^{(e)} / My n_y + M \phi^{(e)} / Mz n_z) N_i dS^{(e)} = 0 \quad \dots\dots\dots (b.25)$$

El término de integral de superficie permite la introducción de la condición límite natural (densidad de corriente de superficie) de la ec. b.19. Por definición :

$$\phi^{(e)} = [N] \{ \phi \}^{(e)}, \text{ y } M \phi^{(e)} / Mx = [M N / Mx] \{ \phi \}^{(e)} \quad \dots\dots\dots (b.26)$$

Tal que incorporando la condición límite natural la ec. b.26 se convierte en:

$$\sigma \int_{v(e)} [M N / M_x] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_x + [M N / M_y] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_y + [M N / M_z] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_z dx dy dz + \int_{s(e)} i_p N_i dS^{(e)} = 0 \quad \dots\dots\dots (b.27)$$

Para el ensamble de los elementos (e) representando el dominio entero, el sistema de ecuaciones se convierte:

$$\sum_e \sigma \int_{v(e)} [[M N / M_x] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_x + [M N / M_y] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_y + [M N / M_z] \{\phi\}^{(e)} M N_i / M_z] dx dy dz + \sum_e \int_{s(e)} i_p N_i dS^{(e)} = 0 \quad \dots\dots\dots (b.28)$$

La solución de la ec.(b.28) para el vector de potenciales nodales {f} requiere que se introduzcan los valores de conductividad (σ), las condiciones límite de densidad de corriente ($i_p = i_p(\phi)$) y la condición límite de potencial constante ($\{\phi\} = \{\phi_c\} = \text{constante}$) y la geometría del continuo discretizada dentro de nodos y elementos. Las funciones de interpolación son predefinidas para un tipo de elemento particular (pueden ser lineales, parabólicas, cúbicas, etc.).

La solución procede usando una primera aproximación de { ϕ }, entonces son recalculados los { ϕ } para los flujos de superficie { i_p } hasta que la solución { ϕ } cambia poco menos que una tolerancia preestablecida sobre el nuevo calculo.

El resultado es un vector de potenciales nodales de los cuales puede calcularse los potenciales interiores usando las funciones de interpolación. Los flujos de corriente pueden calcularse secundariamente a partir de la conductividad y los gradientes de potencial.

Para resolver la formulación del elemento finito para análisis electroquímico se puede utilizar un código computacional de transferencia de calor, ya que existe una fuerte analogía entre las leyes que gobiernan el fenómeno electroquímico y el de transferencia de calor por conducción.

Varios códigos computacionales de elemento finito de transferencia de calor, disponibles comercialmente existen.

Aplicando el programa de trasferencia de calor del elemento finito al análisis electroquímico, los siguientes procedimientos generales deben acompañarse:

La representación por elemento finito (modelo) del medio electrolítico deberá hacerse, las propiedades del material deberán medirse y asignarse a los elementos del medio, y las condiciones límite que representan la densidad de corriente a través de la interfase metal/electrolito deberán aplicarse.

Modelación del medio electrolítico.

La discretización del medio electrolítico dentro de una malla de elementos finitos continuos proporciona la capacidad de aplicar la teoría de potencial a cualquier configuración geométrica (ver figura B.3).

En la definición del modelo, nodos individuales son localizados por sus coordenadas (generalmente 3 coordenadas x, y, z). Los elementos son definidos entonces por la conexión de los nodos (4, para el más simple, elementos cuadriláteros en 2 dimensiones; 8 para el elemento más simple tipo ladrillo en 3 dimensiones).

Determinación de las propiedades del material.

Se debe de determinar la conductividad de forma que reproduzca las condiciones exactas del sistema.

Se tendría que determinar la densidad y la capacitancia eléctrica si se desea desarrollar una solución pseudotransitoria (si no existiera la condición límite de *Dirichlet*).

Densidades de corriente aplicadas a la superficie del electrodo.

Se debe de obtener la curva de polarización para obtener la relación de $i = i(f)$ como una condición límite no lineal, ésta condición límite se introduce en el programa computacional como una corriente aplicada como una función del potencial electroquímico en el electrolito adyacente al metal.



figura B.3. Utilización de elementos triangulares en una malla que emplea el método de elemento finito.

Método de elemento frontera

A finales de los años setenta una nueva técnica numérica se utilizó en el estudio de problemas de tipo galvánico el Método de Elemento Frontera (*Boundary Element Method "BEM"*). Como su nombre lo indica éste método requiere que se utilicen elementos, pero a diferencia de los otros métodos numéricos, el BEM solo los coloca sobre la frontera (o superficie) de la geometría del problema(ver figura B.4). Algunas de las ventajas del BEM en el análisis de sistemas de protección catódica serían:

- ◆ Las mallas se generan únicamente sobre la superficie, aquí únicamente se necesitan elementos en dos dimensiones. Los generadores de mallas se pueden usar con toda confianza, y los modelos pueden construirse en una forma rápida y barata.
- ◆ El método de elemento frontera ofrece soluciones sobre la frontera y si se requiere también la proporciona en puntos internos específicos. Cuando en el análisis de un sistema de protección catódica sólo se requieren las soluciones sobre la superficie, el análisis de resultados es más fácil que en el análisis por elemento finito, el cuál automáticamente da resultados para todos los nodos (internos o frontera).
- ◆ El BEM es muy efectivo y exacto en el modelaje de dominios "infinitos" como es el caso de sistemas de protección catódica de estructuras "*offshore*" en agua de mar ha sido (ver figura B.5), debido a que el método está basado sobre la discretización de la frontera exterior únicamente.

El método consiste en la transformación de la ecuación diferencial a una ecuación integral, relacionando únicamente valores frontera y luego encontrando la solución numérica de ésta ecuación.

Al aplicar el método de elemento frontera en el campo de la corrosión, uno sólo modela la superficie de la celda de corrosión. Matemáticamente, esto es acompañado utilizando el teorema de *Green*. Este teorema establece que si la condición de electroneutralidad existe en un medio homogéneo la distribución de potencial sobre una superficie rodeada de un medio ambiente satisfecerá la fórmula de *Green*.

Aspectos matemáticos

Para un medio uniforme e isotrópico, el flujo de corriente obedece la ecuación de *Laplace*:

$$k \nabla^2 E = 0 \quad \dots\dots (b.29)$$

donde: E = potencial
 k = conductividad

junto con:

$$I_{xi} = I/k ME /Mxi \quad \dots\dots\dots (b.30)$$

donde: I_{xi} = es la densidad de corriente que fluye en la dirección x_i .

Por lo tanto la ecuación de *Laplace* puede utilizarse para representar al electrólito.

La formulación del elemento frontera puede desarrollarse como sigue. Se asume que las condiciones frontera sobre (la frontera que encierra al volumen)

$$E = \hat{E} \quad \text{sobre } T_1 \quad \dots\dots\dots (b.31)$$

$$I = \hat{I} \quad \text{sobre } T_2$$

Donde \hat{E} e \hat{I} son dadas, y T_1 y T_2 son partes de la frontera tal que $T_1 \cup T_2 = T$ (la frontera completa). (En realidad una relación compleja entre la densidad de corriente y el potencial tiene que especificarse para representar la polarización de las superficies del metal. Esto se describirá más adelante).

Se desea resolver la ec. (b.29) numéricamente. Y se desea minimizar el error y esto se puede hacer comenzando con el planteo del uso de pesos residuales:

$$\int_{\omega} \nabla^2 E(x) E^*(y,x) d\omega(x) = \int_{T_2} [I(x) - \hat{I}(x)] E^*(y,x) dT(x) - \int_{T_1} [E(x) - \hat{E}(x)] I^*(y,x) dT(x) \quad (b.32)$$

Siguiendo el procedimiento estándar (por ejemplo tomando la función de peso E como la solución fundamental a e integrando doblemente), la ecuación integral puede ser reducida a la expresión integral frontera

$$c(y) E(y) + \int_T E(x) I^*(y,x) dT(x) = \int_T I(x) E^*(y,x) dT(x) \quad \dots\dots\dots (b.33)$$

donde E^* e I^* son las soluciones fundamentales:

$$E^*(x,y) = 4 / 4\pi R \quad \dots\dots\dots (b.34)$$

$$I^*(x,y) = - e_r \cdot n / 4\pi R^2$$

donde: R = distancia en el espacio,
 e = vector unitario de distancia, y
 n = vector normal unitario.

Solución numérica

La ecuación (b.33) puede observarse que sólo contiene integrales sobre la frontera. No existen integrales de volumen, a consecuencia de esto es el poder usar elementos sólo sobre la frontera.

Para geometrías y condiciones límite particulares ésta puede resolverse analíticamente para cada punto y sobre la frontera. Sin embargo para problemas generales, geometrías y condiciones límite se requiere soluciones numéricas. Observe, primero que, E, I son conocidas en todos los puntos. Segundo, ya sea que E o I sea conocida en cada punto sobre la frontera la otra será resuelta. Aquí se obtienen bastantes ecuaciones, las cuales pueden resolverse simultáneamente para obtener la solución.

La frontera es dividida en elementos. Aquí la frontera es aproximada por elementos los cuales no traslapan o cubren la totalidad de la frontera (fig. B.5).

De la ecuación (b.33) se puede escribir:

$$c_i E_i + \int_T EI^* dT = \int_T IE^* dT \dots\dots\dots (b.35)$$

Aquí T ha sido aproximada por N elementos, esto convierte:

$$c_i E_i + \sum_{j=1}^N \int_{T_j} EI^* dT = \sum_{j=1}^N \int_{T_j} IE^* dT \dots\dots\dots (b.36)$$

donde \int_{T_j} denota la integración sobre el elemento j.

Los elementos usados pueden ser designados como constantes, lineales o cuadráticos. Estos indican las variaciones de esas funciones (la solución) que permiten que sean tomadas por los elementos. Este es el punto en el cuál el procedimiento se convierte en "numérico".

Los puntos nodales son los puntos en los cuáles la solución es encontrada. La solución se asume que es constante sobre un elemento constante con el valor que está siendo definido en el punto nodal sencillo. Para elementos lineales la solución se asume que varía linealmente a lo largo del elemento. La solución se asume que varía cuadráticamente a través de elementos cuadráticos.

Expresando la serie completa de ecuaciones en forma matricial se obtiene:

$$HE = GI \quad \dots\dots\dots (b.37)$$

donde: H y G son las matrices de influencia del problema,
E, I son los vectores de potencial y densidad de corriente.

Para cada nodo hay una ecuación como se observa en la ec. (b.37) un valor de potencial y uno de densidad de corriente desconocido. Sin embargo cuando aplicamos la técnica a geometrías de problemas reales se necesitará información adicional para poder resolver el sistema de ecuaciones.

Por ejemplo, el potencial puede ser conocido sobre el ánodo pero la densidad de corriente desconocida. Alternativamente la densidad de corriente puede conocerse sobre algunos nodos pero el potencial desconocido.

Arreglando la ecuación se puede tener en el lado derecho todas los valores conocidos y del lado izquierdo los valores desconocidos, así obtenemos:

$$AX = BY \quad \dots\dots\dots (b.38)$$

El lado derecho es multiplicado para obtener:

$$AX = F \quad \dots\dots\dots (b.39)$$

La situación simple descrita anteriormente no ocurre frecuentemente, aquí las condiciones límite del modelo son descritas por la cinética del electrodo pero las aproximaciones generales se pueden aplicar.

Cinética del electrodo.

El caso mencionado anteriormente se enfocó a situaciones donde el electropotencial o la densidad de flujo es conocida sobre la superficie del electrólito en contacto con las superficies anódica o catódica. Sin embargo, la polarización sobre la superficie del metal puede considerarse para introducir una impedancia o resistencia entre el electrólito y el metal.

Por simplicidad esto puede escribirse como:

$$\begin{aligned} i_a &= f_a(E_a) \quad \dots\dots\dots (b.40) \\ i_c &= f_c(E_c) \end{aligned}$$

donde : i_a = densidad de corriente sobre la superficie anódica,
 E_a = electropotencial de la superficie anódica,

$f_a =$ una función que representa la cinética del electrodo y la polarización de la superficie anódica, y

$i_c, E_c,$ y f_c son función de varios factores, ambos químicos y ambientales.

Ensamble del sistema

A partir del análisis de la cinética de electrodo del ánodo y el cátodo y el modelo de elemento frontera del medio, suficientes ecuaciones son disponibles para unir al sistema.

La ecuación de elemento frontera (b.37) relaciona el flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo y modela la caída de potencial en el medio debido a la resistividad. Reescribiendo la ecuación (b.37) y usando la terminología de electropotencial:

$$HE = GI \quad \dots\dots\dots (b.41)$$

Es conveniente en esta etapa la partición de E e I dentro de aquellos nodos los cuales forman el ánodo y aquellos que forman el cátodo.

$$\begin{bmatrix} haa & hac \\ hca & hcc \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ea \\ Ec \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} gaa & gac \\ gca & gcc \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ia \\ ic \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots (b.42)$$

donde el subscrito a se refiere a la superficie del ánodo y la c se refiere a la superficie del cátodo de la ec. (B.40):

$$\begin{aligned} ia &= fa (Ec) \quad \dots\dots\dots (b.43) \\ ic &= fc (Ec) \end{aligned}$$

substituyendo dentro de la ecuación (b.42):

$$\begin{bmatrix} haa & hac \\ hca & hcc \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ea \\ Ec \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} gaa & gac \\ gca & gcc \end{bmatrix} \begin{bmatrix} fa (Ea) \\ fc (Ec) \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots (b.44)$$

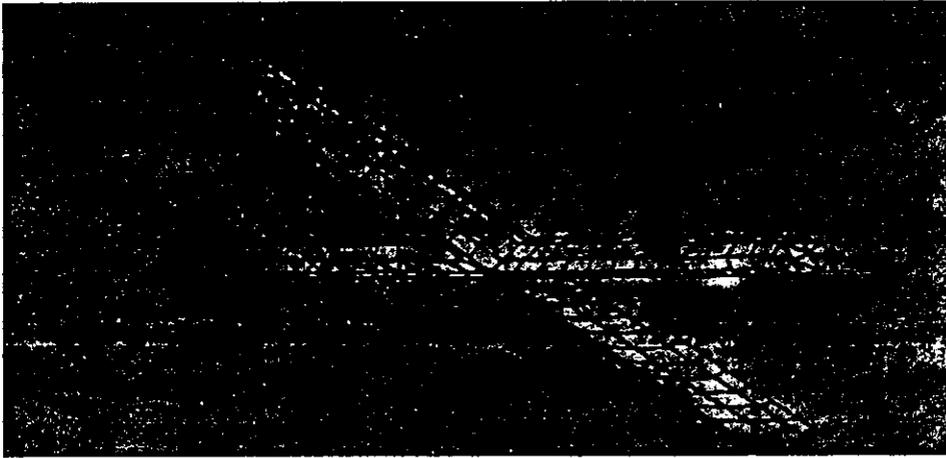


figura B.4. Malla tridimensional de elemento frontera para un nodo de una plataforma *offshore*.

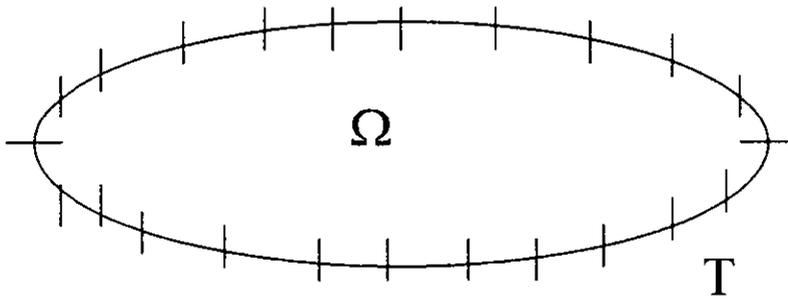


figura B.5. Modelo de elemento frontera que muestra los elementos únicamente sobre la frontera.

Anexo 3.- Analogía entre los campos potenciales térmico y electroconductorio

La teoría de potencial descrito por *Kasper*¹⁰ se aplica a varios fenómenos físicos, incluyendo el de transferencia de calor en estado estable, difusión por concentración, flujos electrostáticos, magnetostáticos, y de fluidos. Con la disponibilidad de varios códigos computacionales que realizan el análisis de transferencia de calor por conducción, se analiza la analogía con el fenómeno electroquímico en éste apéndice. La analogía en muchos de éstos códigos puede ser deficiente ya que la disponibilidad de condiciones límite no lineales requeridas para representar la cinética del electrodo de la interfase metal/electrólito no son disponibles.

conducción de calor		conducción eléctrica
temperatura (T)	variables	potencial electroquímico (Φ)
flujo de calor (q)	variables	densidad de corriente (i)
conductividad térmica (k)	variables	conductividad eléctrica (σ)
capacidad calorífica (c)	variables	capacitancia (c)
$\nabla \cdot q = q''$	divergencia	$\nabla \cdot i = 0$
$q = -k \nabla T$	ley constitutiva	$i = -\sigma \nabla \Phi$
$\nabla^2 T = q'' / k$	ec. diferencial	$\nabla^2 \Phi = 0$
T= cte.	funciones	$\Phi = \text{cte.}$
	ortogonales	
q= cte.	funciones	i = cte.
	ortogonales	

Anexo 4.- Programa de Cálculo de PROCATSIM

procedure VentanaMDF.CalculaValorPotencialNodos;

procedure CALCULA_0; {calcula potencial de elementos que se encuentran en el electrolito}

begin

elemento.valor[i,j]:= (elemento.valor[i,j-1] +
 elemento.valor[i,j+1] +
 elemento.valor[i-1,j] +
 elemento.valor[i+1,j]) / 4.0;

end;

procedure CALCULA_1; {calcula potencial en la estructura }
 var

temp,temp1:real;

begin

if i=coor_estructura_x1 then

begin

if j in [coor_anodo_y1..coor_anodo_y2] then

begin

temp:=0;
 temp1:=0;
 temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2);
 temp:=temp*r.escalas;
 temp:=corriente*conductividad/temp;
 temp:=temp/1000;
 elemento.valor[i,j]:= (
 elemento.valor[i-1,j] + elemento.valor[i+1,j]+
 elemento.valor[i,j-1] + elemento.valor[i,j+1]
 -temp)/4

end

else if coor_estructura_y3 > coor_anodo_y2 then

begin

temp:=0;
 temp1:=0;
 temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2);
 temp:=sqr(temp);
 temp1:=(j-coor_anodo_y2);
 temp1:=sqr(temp1);
 temp1:=temp+temp1;
 temp:=sqrt(temp1);
 temp:=temp*r.escalas;
 temp:=corriente*conductividad/temp;
 temp:=temp/1000;
 elemento.valor[i,j]:= (
 elemento.valor[i-1,j] + elemento.valor[i+1,j]+
 elemento.valor[i,j-1] + elemento.valor[i,j+1]
 - temp)/4

end

else

```

begin
  temp:=0;
  temp1:=0;
  temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2);
  temp:=sqr(temp);
  temp1:=(coor_anodo_y1-j);
  temp1:=sqr(temp1);
  temp1:=temp+temp1;
  temp:=sqrt(temp1);
  temp:=temp*r.escalas;
  temp:=corriente*conductividad/temp;
  temp:=temp/1000;
  elemento.valor[i,j]:=
    (
      elemento.valor[i-1,j] + elemento.valor[i+1,j]+
      elemento.valor[i,j-1] + elemento.valor[i,j+1]
      - temp)/4
end;
end else
  elemento.valor[i,j]:= elemento.valor[coor_estructura_x1,j]
end;

procedure CALCULA_2; {asigna valor constante de potencial a los puntos de los anodos }
begin
  elemento.valor[i,j]:=potencial_anodo;
end;

procedure CALCULA_3; {potencial del nodo superior-izquierdo }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(2*elemento.valor[i,j+1] +2*elemento.valor[i+1,j])/4;
end;

procedure CALCULA_4; {potencial del nodo superior-derecho }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(2*elemento.valor[i-1,j]+2*elemento.valor[i,j+1])/4;
end;

procedure CALCULA_5; {potencial del nodo inferior-izquierdo }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(2*elemento.valor[i,j-1]+2*elemento.valor[i+1,j])/4;
end;

procedure CALCULA_6; {potencial del nodo inferior-derecho }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(2*elemento.valor[i,j-1]+2*elemento.valor[i-1,j])/4;
end;

procedure CALCULA_7; {potencial de nodos superiores frontera }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(elemento.valor[i-1,j]+elemento.valor[i+1,j]+
  2*elemento.valor[i,j+1])/4;

```

```

end;

procedure CALCULA_8; {potencial de nodos inferiores frontera      }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(elemento.valor[i-1,limiteY]+elemento.valor[i+1,limiteY]+
  2*elemento.valor[i,limiteX-1])/4;
end;

procedure CALCULA_9: {potencial de nodos izquierda frontera      }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(elemento.valor[i,j-1]+elemento.valor[i,j+1]+
  2*elemento.valor[i+1,j])/4;
end;

procedure CALCULA_10: {potencial de nodos derecha frontera      }
begin
  elemento.valor[i,j]:=(elemento.valor[limiteX,j-1]+elemento.valor[limiteX,j+1]+
  2*elemento.valor[i-1,j])/4;
end;

begin
  for i:=1 to limiteX do
    for j:=1 to limiteY do
      case elemento.bandera[i,j] of
        0:CALCULA_0; {calcula potencial de elementos que se encuentran en el electrolito}
        1:CALCULA_1; {calcula potencial en la estructura      }
        2:CALCULA_2; {asigna valor constante de potencial a los puntos de los anodos  }
        3:CALCULA_3; {potencial del nodo superior-izquierdo  }
        4:CALCULA_4; {potencial del nodo superior-derecho    }
        5:CALCULA_5; {potencial del nodo inferior-izquierdo  }
        6:CALCULA_6; {potencial del nodo inferior-derecho    }
        7:CALCULA_7; {potencial de nodos superiores frontera }
        8:CALCULA_8; {potencial de nodos inferiores frontera }
        9:CALCULA_9; {potencial de nodos izquierda frontera }
        10:CALCULA_10;{potencial de nodos derecha frontera  }
      end;
    end;
  end;

  procedure VentanaMDF.CalculaDiferencia;
  begin
    suma1:=0.0;
    suma2:=0.0;
    for i:=1 to limiteX do
      for j:=1 to limiteY do
        begin
          suma1:=suma1+elemento.valor[i,j];
          suma2:=suma2+punt[i,j];
        end;
      if abs((suma2-suma1)) > factor_de_convergencia then

```

```

    for i:=1 to limiteX do
        for j:=1 to limiteY do
            punt[i,j]:=elemento.valor[i,j]
        else convergencia:=true;
    end;

procedure VentanaMDF3D.CalculaValorPotencialNodos;
procedure CALCULA_1;
var
    temp,temp1:real;
begin
    if i=coor_estructura_x1 then
        begin
            if j in [coor_anodo_y1..coor_anodo_y2] then temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2)
            else if j< coor_anodo_y1 then
                begin
                    temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2);
                    temp:=sqr(temp);
                    temp1:=coor_anodo_y1-j;
                    temp1:=sqr(temp1);
                    temp:=sqrt(temp+temp1);
                end
            else
                begin
                    temp:=(coor_estructura_x1-coor_anodo_x2);
                    temp:=sqr(temp);
                    temp1:=j-coor_anodo_y2;
                    temp1:=sqr(temp1);
                    temp:=sqrt(temp+temp1);
                end;
            temp:=temp*r.escalas;
            temp:=corriente * r.electrolito.electrolito[k]/(temp*1000);
            elemento1.valor[i,j,k]:=( elemento1.valor[i-1,j,k] +
            elemento1.valor[i+1,j,k] +
            elemento1.valor[i,j,k-1] +
            elemento1.valor[i,j,k+1] +
            elemento1.valor[i,j-1,k] +
            elemento1.valor[i,j+1,k]
            -temp) / 6.0
        end else
            elemento1.valor[i,j,k]:=elemento1.valor[i-1,j,k];
end;

procedure CALCULA_2;
begin
    elemento1.valor[i,j,k]:=potencial_anodo;
    {nodos con la corriente impresa}
end;

procedure CALCULA_3;

```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +
(2*elemento1.valor[i,j+1,k]) +
(2*elemento1.valor[i,j,k+1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_4;
```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[limiteX-1+1,j,k]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,j+1,k]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,j,k+1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_5;
```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i+1,limiteY,k]) +
(2*elemento1.valor[i,limiteY-1,k]) +
(2*elemento1.valor[i,limiteY,k+1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_6;
```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[limiteX-1+1,limiteY,k]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,limiteY-1,k]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,limiteY,k+1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_7;
```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i+1,j,limiteZ]) +
(2*elemento1.valor[i,j+1,limiteZ]) +
(2*elemento1.valor[i,j,limiteZ-1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_8;
```

```
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[limiteX-1,j,limiteZ]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,j+1,limiteZ]) +
(2*elemento1.valor[limiteX,j,limiteZ-1])
) / 6.0;
```

end;

```

procedure CALCULA_9;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      (2*elemento1.valor[i+1,limiteY,limiteZ]) +
                             (2*elemento1.valor[i,limiteY-1,limiteZ]) +
                             (2*elemento1.valor[i,limiteY,limiteZ-1])
                             ) / 6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_10;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      (2*elemento1.valor[limiteX-1,limiteY,limiteZ]) +
                             (2*elemento1.valor[limiteX,limiteY-1,limiteZ]) +
                             (2*elemento1.valor[limiteX,limiteY,limiteZ-1])
                             ) / 6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_11;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      elemento1.valor[i-1,j,k] +
                             elemento1.valor[i+1,j,k] +
                             (2*elemento1.valor[i,j+1,k]) +
                             (2*elemento1.valor[i,j,k+1])
                             ) / 6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_12;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +
                             elemento1.valor[i,j+1,k] +
                             elemento1.valor[i,j-1,k] +
                             (2*elemento1.valor[i,j,k+1])
                             ) / 6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_13;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      elemento1.valor[i-1,j,k] +
                             elemento1.valor[i+1,j,k] +
                             (2*elemento1.valor[i,j-1,k]) +
                             (2*elemento1.valor[i,j,k+1])
                             ) / 6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_14;
begin
elemento1.valor[i,j,k]:= (      (2*elemento1.valor[i-1,j,k]) +

```

```
elemento1.valor[i,j+1,k] +  
elemento1.valor[i,j-1,k] +  
(2*elemento1.valor[i,j,k+1])  
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_15;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +  
elemento1.valor[i,j,k+1] +  
elemento1.valor[i,j,k-1] +  
(2*elemento1.valor[i,j+1,k])  
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_16;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +  
elemento1.valor[i,j,k+1] +  
elemento1.valor[i,j,k-1] +  
(2*elemento1.valor[i,j+1,k])  
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_17;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i-1,j,k]) +  
elemento1.valor[i,j,k+1] +  
elemento1.valor[i,j,k-1] +  
(2*elemento1.valor[i,j+1,k])  
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_18;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= (2*elemento1.valor[i-1,j,k]) +  
elemento1.valor[i,j,k+1] +  
elemento1.valor[i,j,k-1] +  
(2*elemento1.valor[i,j-1,k])  
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_19;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= (elemento1.valor[i+1,j,k-1] +  
elemento1.valor[i-1,j,k+1] +  
(2*elemento1.valor[i,j+1,k]) +
```

```
(2*elemento1.valor[i,j,k-1])
)/ 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_20;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= ( elemento1.valor[i+1,j,k-1] +
    elemento1.valor[i-1,j,k+1] +
    (2*elemento1.valor[i,j-1,k]) +
    (2*elemento1.valor[i,j,k-1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_21;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= ( elemento1.valor[i,j+1,k] +
    elemento1.valor[i,j-1,k] +
    (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +
    (2*elemento1.valor[i,j,k-1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_22;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= ( elemento1.valor[i,j+1,k] +
    elemento1.valor[i,j-1,k] +
    (2*elemento1.valor[i-1,j,k]) +
    (2*elemento1.valor[i,j,k-1])
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_23;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= ( elemento1.valor[i-1,j,k] +
    elemento1.valor[i+1,j,k] +
    (2*elemento1.valor[i,j+1,k]) +
    elemento1.valor[i,j-1,k] +
    elemento1.valor[i,j+1,k]
) / 6.0;
```

end;

```
procedure CALCULA_24;
```

```
begin
```

```
elemento1.valor[i,j,k]:= ( elemento1.valor[i-1,j,k] +
    elemento1.valor[i+1,j,k] +
    (2*elemento1.valor[i,j-1,k]) +
    elemento1.valor[i,j-1,k] +

```

```

elemento1.valor[i,j+1,k]
)/6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_25;

```

```

begin

```

```

elemento1.valor[i,j,k]:=
( elemento1.valor[i,j-1,k] +
  elemento1.valor[i,j+1,k] +
  (2*elemento1.valor[i+1,j,k]) +
  elemento1.valor[i,j,k-1] +
  elemento1.valor[i,j,k+1]
)/6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_26;

```

```

begin

```

```

elemento1.valor[i,j,k]:=
( elemento1.valor[i,j-1,k] +
  elemento1.valor[i,j+1,k] +
  (2*elemento1.valor[i-1,j,k]) +
  elemento1.valor[i,j,k-1] +
  elemento1.valor[i,j,k+1]
)/6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_27;

```

```

begin

```

```

elemento1.valor[i,j,k]:=
( elemento1.valor[i,j-1,k] +
  elemento1.valor[i,j+1,k] +
  (2*elemento1.valor[i,j,k+1]) +
  elemento1.valor[i+1,j,k] +
  elemento1.valor[i-1,j,k]
)/6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_28;

```

```

begin

```

```

elemento1.valor[i,j,k]:=
( elemento1.valor[i,j-1,k] +
  elemento1.valor[i,j+1,k] +
  (2*elemento1.valor[i,j,k-1]) +
  elemento1.valor[i+1,j,k] +
  elemento1.valor[i-1,j,k]
)/6.0;

```

end;

```

procedure CALCULA_29;

```

```

begin

```

```

  elemento1.valor[i,j,k]:=
( elemento1.valor[i-1,j,k] +

```

```

        elemento1.valor[i+1,j,k] +
        elemento1.valor[i,j,k-1] +
        elemento1.valor[i,j,k+1] +
        elemento1.valor[i,j-1,k] +
        elemento1.valor[i,j+1,k]
    ) / 6.0;
end;

begin
    for k:=1 to limiteX do
        for j:=1 to limiteY do
            for i:=1 to limiteZ do
                case elemento1.bandera[i,j,k] of
                    1:CALCULA_1;
                    2:CALCULA_2;
                    3:CALCULA_3;
                    4:CALCULA_4;
                    5:CALCULA_5;
                    6:CALCULA_6;
                    7:CALCULA_7;
                    8:CALCULA_8;
                    9:CALCULA_9;
                    10:CALCULA_10;
                    11:CALCULA_11;
                    12:CALCULA_12;
                    13:CALCULA_13;
                    14:CALCULA_14;
                    15:CALCULA_15;
                    16:CALCULA_16;
                    17:CALCULA_17;
                    18:CALCULA_18;
                    19:CALCULA_19;
                    20:CALCULA_20;
                    21:CALCULA_21;
                    22:CALCULA_22;
                    23:CALCULA_23;
                    24:CALCULA_24;
                    25:CALCULA_25;
                    26:CALCULA_26;
                    27:CALCULA_27;
                    28:CALCULA_28;
                    29:CALCULA_29;
                end;
            end;
        end;
    end;
end;
```

Anexo 5.- Ayudas y utilerías

En el programa PROCATSIM se integraron una serie de ayudas y utilerías que le pueden permitir al usuario entender y conocer mejor el fenómeno de la corrosión. En la serie de ayudas se tiene un menú (ver figura E.1), donde se puede encontrar información sobre que es la corrosión, un glosario, películas, fotografías, etc. Y en la serie de utilerías se puede consultar la tabla galvánica, calcular el numero y vida de los ánodos tanto para corriente impresa como para ánodos de sacrificio (figura E.2), así como conectarse directamente a través de Internet a algunos sitios de interés, en Ciencia de Materiales y Corrosión.

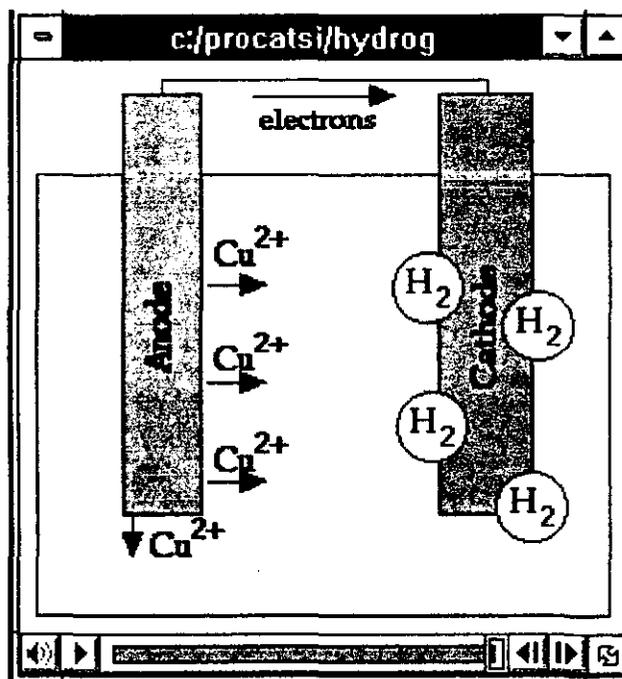


figura E.1 Película que muestra la reacción de oxidación y reducción del cobre y el hidrógeno respectivamente a través de PROCATSIM.

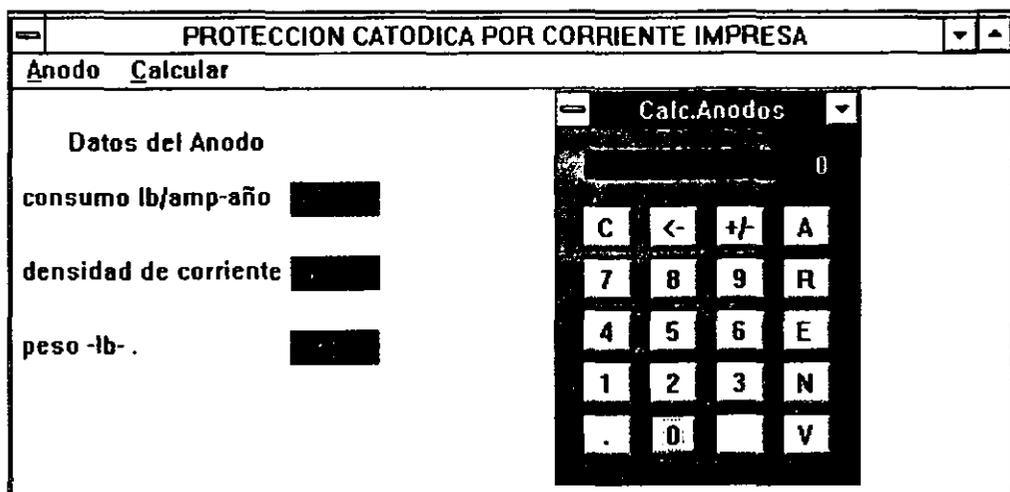


figura E.2 Cálculo del numero y vida de ánodos por corriente impresa a través de PROCATSIM.

Anexo 6.- Tomografía de la resistencia eléctrica

Se han desarrollado técnicas conocidas como "tomografía de la resistencia eléctrica" (ERT, *Electrical Resistance Tomography*), para producir imágenes que se encuentran debajo de la superficie en dos y tres dimensiones (figura F.1). Esta técnica esta basada sobre la medición automatizada y análisis computacional, de los cambios de resistividad eléctrica causados por procesos naturales y los ocasionados por el hombre. Debido a que la resistencia eléctrica del suelo y las rocas es dependiente sobre el tipo de suelo, saturación de fluido, y la química, la tomografía de la resistencia eléctrica puede ser usada para monitorear o detectar los procesos de la sub-superficie tales como infiltración de agua, fugas de tanques enterrados, procesos de corrosión, etc.

La tomografía Geofísica es conceptualmente similar a la tomografía médica. Una región de la sub-superficie es "muestreada" por la transmisión de energía, esto se hace a través de varias trayectorias de orientación conocida, y de las propiedades de estos datos transmitidos, una imagen de sección transversal de la región de interés es construida.

En el caso del ERT sus variaciones en la resistividad del suelo son detectados y dibujados estos cambios. Debido a que la resistividad del suelo esta en función del contenido de agua y la química, el ERT es bastante efectivo en procesar imágenes de la sub-superficie donde estén involucrados cambios en la saturación o química del agua.

Para determinar la resistividad, se pasa corriente entre dos electrodos adyacentes (figura F.2). El potencial eléctrico debido a la presencia del dipolo resultante, es medido a diferentes distancias y posiciones. Los valores de éstas mediciones de potencial reflejan la distribución de densidad de corriente dentro del medio, y por lo tanto la resistividad eléctrica.

Para producir una sección de la tomografía de la resistividad del medio, debe hacerse mediciones a través de varias trayectorias. Este requerimiento se lleva a cabo usando dos (o más) agujeros sobre cada lado de la región de interés. La señal de la fuente se localiza en uno de los agujeros, y el receptor en el otro. Haciendo mediciones con ambos, la fuente y el receptor, a un numero de posiciones diferentes en sus respectivos agujeros, uno puede obtener datos para una multitud de trayectorias de corriente que atraviesan la región que será dibujada.

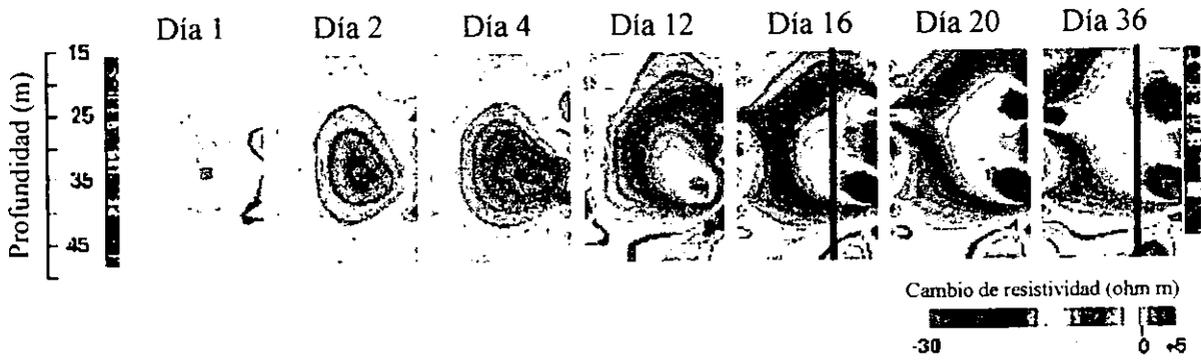


figura F.1 Cambios en los valores de resistividad con el tiempo a diferentes profundidades.

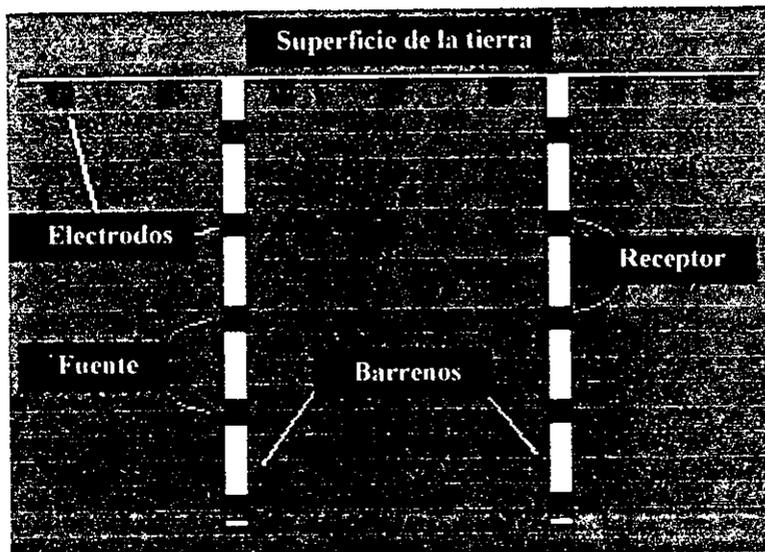


figura F.2 Método para determinar la resistividad utilizando la técnica ERT.

Bibliografía

- 1.- A. C. Toncre, " Corrosion Control Evaluation and Data Recording by Electronic Computer;" presented at the NACE Western Region Conference, Phoenix, AZ, (1964).
- 2.- Mears Engineering Cathodic Protection Promotional Handouts, Mears/CPG, Inc., Rosebush, Michigan, (1985).
- 3.- H. Puschmann, R. Eckermann, "Dechema Corrosion Data and Materials Data Bank." International Congress on Metallic Corrosion, 8th, p.1963,(1981).
- 4.- N.D. Greene, R.H.Ghandi, Materials Performance, Vol.21, No.7,p.34. (1982).
- 5.-Jose María Malo" Uso de las Computadoras en el Monitoreo y Control de la Corrosion" Primer Seminario Internacional IMICORR 93, p 3/4, Veracruz México (1993).
- 6.-Vicki L. Van Blaricum and Ashok Kumar, Young Tack Park, "Cathodic Protection Diagnostic Expert System", Corrosion 94, NACE, paper No. 384 ,(1994).
- 7.- H.B. Dwigth, "Calculations of Resistances to Ground", Electrical Engineering, Vol.55, p.1319 (1936).
- 8.- E.D. Sunde, Earth Conduction Effects in Transmission Systems, Cha.III, D. Van Nostrand Co. (1949).
- 9.- J.C. Cochran, "Offshore Platform Cathodic Protection Optimization via Computer Use of Classical Equations", CORROSION/84 Paper No. 252, New Orleans (1984).
- 10.- C. Kasper, "The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition. I. The General Problem and the Cases of Uniform Flow", Trans. Electrochem.Soc., Vol.77,p353. (1940).
- 11.- C. Kasper, "The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition.II. Point-Plane and Line-Plane Systems" Trans. Electrochem.Soc., Vol.77,p.365 (1940).
- 12.- C. Kasper, "The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition. III. Linear Polarization on Same Line-Plane Systems". Trans. Electrochem.Soc.,Vol.78, p131 (1940).
- 13.- C. Kasper, "The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition. IV. The Flow between and to Circular Cylinders", Trans. Electrochem.Soc., Vol 78, p147 (1942).
- 14.- C. Kasper, "The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition. V. The Two-Dimensional Rectangular Enclosures", Trans. Electrochem.Soc., Vol.82, p.153 (1942).

- 15.- C. Wagner, "Contribution to the Theory of Cathodic Protection", J. Electrochem. Soc., Vol.99, No.1,p1 (1952).
- 16.- T. P. Hoar, J.N. Agar, Disc. Faraday Soc., Vol.1, p.162 (1947).
- 17.- J. T. Waber, "Mathematical Studies on Gavanic Corrosion. II. Coplanar Electrodes with One Electrode Infinitely Large and with Equal Polarization Parameters", J. Electrochem.Soc., Vol.102, No.6. p.344 (1955).
- 18.- J. T. Waber, "Mathematical Studies on Gavanic Corrosion. IV. Influence of Electrolyte Thickness on the Potential and Current Distributions over Coplanar Electrodes Using Polarization Parameters", J. Electrochem.Soc., Vol.103.No.1,p.64(1956).
- 19.- J. T. Waber. "Mathematical Studies on Gavanic Corrosion. VI. Limiting Case of Very Thin Films", J. Electrochem.Soc., Vol. 103. No.10,p.567 (1956).
- 20.- J. T. Waber, "Study of a Size Effect in Galvanic Corrosion", Corrosion, Vol.13, No.2.P.25 (1957).
- 21.- E. Kennard, J. T. Waber. "Mathematical Study of Galvanic Corrosion: Equal Coplanar Anode and Cathods with Unequal Polarization Parameters", J. Electrochem.Soc., Vol.117, No.7, p.880, (1970).
- 22.- W.R. Parrish, J. Newman. "Current Distribution on a Plane Electrode below the limiting Current", J. Electrochem.Soc., Vol.116. No.2, p.169 (1969).
- 23.- W.R. Parrish, J. Newman, "Current Distribution on a Plane, Parallel Electrodes in Channel Flow", J. Electrochem.Soc., Vol.117, No.1, p. 43 (1970).
- 24.- R. Alkire, " A theoretical Study of Bipolar Porous Electrodes", J. Electrochem. Soc., Vol.120, No.7, p.7 (1973).
- 25.- R. Alkire, and G. Nicolaidis, "The Existance of Multiple Steady Sates during Differential Aeration Corrosion", J. Electrochem.Soc., Vol.122. No.1, p.25 (1975).
- 26.- R. Alkire, A.A. Mirarefi, "Current Distribution in a Tubular Electrode under Laminar Flow: Two Electrode Reactions", J. Electrochem.Soc., Vol.124, No. 8, p.1214 (1977).
- 27.- L. Gal-or, Y.Raz, J.Yahalom, "Mathematical Characterization of Corrosion Current in Local Electrolytic Cells", J. Electrochem.Soc., Vol.120, No.5, p. 598(1973).
- 28.- P. Moon, D.E. Spencer, Field Theory for Engineers, Chap. 1, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton (1961).

- 29.- C. Kasper, Trans. ECS 77 (1940); p.353.
- 30.- W.H: Smyrl, J. Newmann, "Current and Potential Distributions in Plating Corrosion Systems", J. Electrochem.Soc., Vol.123.No.1,p.1423 (1976).
- 31.- P.Doig, P.E.J. Flewitt, "A Finite Diference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for semi-infinite Linear Coplanar Electrodes", J. Electrochem.Soc., Vol.126,No.12,p.2057 (1979).
- 32.- R.Strommen, A. Rodland, "Computerized Numerical Techniques Applied in Design of Offshore Cathodic Protection Systems", Material Performance, Vol. 20, No.5, p.15 (1981).
- 33.- R. S. Munn, "Microcomputer Corrosion Analysis for Structures in Inhomogeneous Electrolytes", Corrosion/86 Symposium on Computers in Corrosion Control, p.240 (1986).
- 34.- R. Alkire, T. Bergh, " Predicting Electrode Shape Change with the use of Finite Element Methods", J. Electrochem.Soc., Vol. 125. No.12. p.1981 (1978).
- 35.- J. R. Brauer, "Finite Element Analysis of Electric Fields using MSC/NASTRAN". Proceedings: Conference on Computer Techniques Applicable to three-dimensional Electrostatic Field Analysis, Santa Barbara (1978).
- 36.- NASTRAN Theoretical Manual, National Aeronautics and Space Administration (1976).
- 37.- J.R Brauer, MSC/NASTRAN "Analysis of Electric Currents in Cathodic Protection Systems". Proceedings: MSC/NASTRAN Users" Conference, Pasadena (1979).
- 38.- E. A. Decarlo, "Computerized Current Density Program", Lockheed Marine Service Technical Bulletin No. 79-2 (1979).
- 39.- E. A. Decarlo, "Computer Techniques for Offshore Corrosion Protection", Sea Technology, Vol. 22, No. 9, p.25 (1981).
- 40.- E. A. Decarlo, " Computer Aided Cathodic Protection Design Technique for Complex Offshore Structures", Corrosion/82 Paper No.165, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1982).
- 41.- E. A. Decarlo, "Computer Aided Cathodic Protection Design Technique for Complex Offshore Structures", Materials Performance Vol. 22, No. 7 p.38 (1983).
- 42.- A. W. Forrest, J.W. Fu, R.T. Bicicchi, " Validation of Finite Element Technique for Modelling Cathodic Protection Systems", Corrosion/80 Paper No.150, National Association of Corrosion Engineers, Chicago (1980).

- 43.- J.W.Fu, "IR Voltage Correction in Electrochemical Atmospheric Corrosion Probes Using a Finite Element Calculation", Corrosion/81 paper No.115, NACE, Toronto (1981).
- 44.- A.W. Forrest, R. T. Bicicchi, " Cathodic Protection of Bronze Propellers for Copper Nickel Surfaced Ships", Corrosion, Vol. 37, No. 6, p 349 (1981).
- 45.- ANSYS Finite Element Computer Program, Swanson Analysis Associates, Durham, NH (1974).
- 46.- J.W.Fu, " A Finite Element Analysis of Corrosion Cells", Corrosion Technical Note, Vol.38, No.5 p. 295 (1982).
- 47.- R.S. Munn, O.F. Devereux, "Numerical Modeling and Solution of Galvanic Corrosion Systems: Part I Governing Differential Equation and Electrode Boundary Conditions. Part II. Finite - Element Formulation and Descriptive Examples" Corrosion, p 612- 634, NACE (1991).
- 48.- MARC General Purpose Finite Element Computer Program. MARC Analysis Research Corporation, Palo Alto (1972).
- 49.- K.J. Kenenelley, L.Bone, M.E. Orazem, " Current and Potential Distribution on a Coated Pipeline with Holidays Part I Model and Experimental Verification; Part II Comparison of the Effects of Discrete and Distributed Holidays". Corrosion, Vol.49, No. 3. NACE (1993).
- 50.- C.a. Brebbia, The Boundary Element Method for Engineers, Chap.3 John Wiley and Sons, New York (1978).
- 51.- C.A. Brebbia, S. Walker, Boundary Element Techniques in Engineering, Newnes Butterworths, London, 1980.
- 52.- M.J. Reiser, F.J. Appl, " A Numerical Method for Conduction Heat Problems", J. Heat Transfer, Vol. 96, No. 8 p.307 (1974).
- 53.- J. W. Fu, J.G. Chow, " Cathodic Protection Designs Using an Integral Equation Numerical Method", Corrosion/82 Paper No. 163, NACE, Houston (1982).
- 54.- J.C.F. Telles, W.J. Mansur, L.C. Wrobel, " On Boundary Elements for External Potential Problems", Mechanics Research Communications, Vol. 11 No. 6, p.373 (1984).
- 55.- E. Bardal, R. Johnsen, P.O. Gartland, "Prediction of Galvanic Corrosion Rates and Distribution by Means of Calculation and Experimental Models", Corrosion, Vol. 40, No. 12, p. 628 (1984).
- 56.- B. W. Cherry, M.Foo, T.H. Siau, "Boundary Element Method Analysis of the Potential Field Associated with a Corroding Electrode", Corrosion (1985).

- 57.- S. Aoki, K. Kishimoto, M. Miyasaka, " Analysis of Potential and Current Density Distributions Using a Boundary Element Method", Corrosion, Vol.44, No. 12 NACE (1988).
- 58.-W. J. Mamsur, L.C. Wrobel, J.C.F. Telles, J.P.S. Santiago, " The PROCAT System for Cathodic Protection Design", in Boundary Element Techniques, de. C.A. Brebbia, W.S. Venturini Southampton, England: CML Publications (1987).
- 59.- J.C.F. Telles, W. J. Mamsur, L.C. Wrobel, M. G. Marinho, " Numerical Simulation of a Cathodically Protected Semisubmersible Plattform Using the PROCAT System", Corrosion, Vol. 46, No. 6 NACE (1990).
- 60.- R. Strommen, W. Keim, J. Finnegan, P. Mehdizadeh NACE Corrosion/86 Paper No.45 Houston, Tex (1986).
- 61.- R. Strommen, J. Finnegan, P. Mehdizadeh, " Advances in Offshore Cathodic Protection Modeling Utilizing The Boundary Element Method" Computers In Corrosion Control, CORROSION/86 Symposium on Computers In Corrosion Control, p. 176, NACE (1986).
- 62.- R. Strommen, W. Keim, Jiri Jelinek, " Computer Modelling Used in the Operation and Maintenance of Offshore Platform CP Systems", Computers In Corrosion Control Volume II, CORROSION/88 Symposium on Computers In Corrosion Control, p.3-1, NACE (1988).
- 63.- R. Strommen, " Computer Modelling of Offshore Cathodic Protection Systems: Method and Experience". Computer Modeling in Corrosion, ASTM STP 1154, R.S. Munn De. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 229, (1992).
- 64.- F. Brichau, J. Deconinck, " A Numerical Model for Cathodic Protection of Buried Pipes", Corrosion, Vol. 50, No. 1, p. 39, NACE (1994).
- 65.- Juan Carlos Ortiz, " Use of the Boundary Element Method for Analysis of Galvanic Corrosion in Nonhomogeneous Electrolytes", Oklahoma State, Tesis Doctoral (1989).
- 66.- M.E. Orazem, J.M. Esteban, k.J. Kennelley, R.M. Degerstedt, " Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part I Theoretical Development", Corrosion, Vol.53, No.4 p. 264, NACE (1997).
- 67.- M.E. Orazem, J.M. Esteban, k.J. Kennelley, R.M. Degerstedt, " Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part II Case Studies of Parallel Anode Cathodic Protection Systems", Corrosion, Vol.53, No.6 p. 427, NACE (1997).
- 68.- M.Haroum, E. Erbar, R. Heidersbach, " Preliminary design of Offshore Cathodic Protection Systems Using Personal Computers", Computers In Corrosion Control Volume II, CORROSION/88 Symposium on Computers In Corrosion Control, p.4-1, NACE (1988).

- 69.- Tom Swan "Turbo Pascal for Windows 3.0 Programming." Ed. Borland Bantam Computers Book, Sept 1991.
- 70.- Raymond Shattuck Munn, "The Modeling of Galvanic Corrosion Systems Using Numerical Methods with Particular Attention to Boundary Conditions of Nonlinear Polarization", Universidad de Connecticut tesis Doctoral (1986).
- 71.- D.H. Menzel, Mathematical Physics, Dover Publications, New York, (1961).
- 72.- H.A. Christopher, C. W. Shipman." Poisson's Equation as a Condition of Equilibrium in Electrochemical Systems", J.Electrochem. Soc. , Vol 115, No. 5, p 501, (1968).
- 73.- Courant, R., "Variational Method for the Solution of Problems of Equilibrium and Vibrations," Bulletin of the American Mathematical Society", vol. 49,1943.
- 74.- Tuener,M.J., R.W. Clough,H.C.Martin, and L.J.Topp, "Stiffness and Deflection Analysis of Complex Structures", Journal of the Aeronautical Sciences, vol. 23, No. 9 September 1956.
- 75.- Clough,R.W., "The Finite Element Method in Plane Stress Analysis", Proceedings of the Second Conference on Electronic Computation. ASCE,1960.