

24. 12

Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



**" ANALISIS DE AJUSTES COMPUTARIZADOS PARA CALCULOS
DE VELOCIDAD Y PARAMETROS CINETICOS DE CORROSION "**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

FRANCISCO ATILANO QUINTERO HEREDIA

Asesor: I. Q. Miguel Trinidad González Medina

1989



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 está 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.

ÍNDICE

	PRÓLOGO.	1
CAPITULO I.-	INTRODUCCIÓN.	2
CAPITULO II.-	TEORÍA.	5
CAPITULO III.-	DISEÑO EXPERIMENTAL.	26
CAPITULO IV.-	EXPERIMENTACIÓN.	33
CAPITULO V.-	CÁLCULO Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.	46
	DISCUSIONES.	57
	CONCLUSIONES.	60
	RESUMEN.	61
	BIBLIOGRAFÍA.	62
	APÉNDICE 1.	64
	APÉNDICE 2.	69
	APÉNDICE 3.	72

PRÓLOGO

En contra de lo que comunmente se piensa por las personas que trabajan en algunos laboratorios electroquímicos en los cuales se utilizan técnicas de polarización para calcular parámetros de corrosión, se ha observado que hace falta un buen conocimiento electroquímico del sistema en estudio, es por eso que se han encontrado algunas fallas en trabajos realizados en nuestro país, por estar vinculado con el sector eléctrico y por lo tanto con el desarrollo del país. Se ha realizado el presente trabajo esperando sea de utilidad no sólo para ingenieros encargados de problemas de corrosión en el sector eléctrico si no de la industria en general.

Los objetivos esenciales del presente trabajo son:

- 1).- Poner al interesado al corriente sobre la teoría, fundamentos, manejo y aplicación de métodos existentes para el análisis de una secuencia de datos de polarización.
- 2).- Exponer puntos esenciales de la teoría y experimentación electroquímica como una herramienta para el estudio de fenómenos de corrosión para que así sean del mayor conocimiento y puedan ser aplicados directamente a cualquier campo en el que sean requeridos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Desde hace aproximadamente 50 años se han venido utilizando métodos electroquímicos para evaluar la velocidad de corrosión, este tipo de técnicas además de darnos una respuesta rápida para fines de ingeniería, nos dan información sobre el mecanismo que rige el proceso en cuestión.

Debido a la falta de especialistas en corrosión en nuestro país hay poco conocimiento de dichas técnicas, instituciones como Comisión Federal de Electricidad (CFE) apoyado por el Instituto de Investigaciones Electricas (IIE), utilizan técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión en los materiales utilizados para la generación de energía eléctrica, como por ejemplo materiales utilizados en la fabricación de tuberías para conducción de vapor en campos geotérmicos, calderas de una termoeléctrica, reactores en una nucleoelectrónica etc.

Para la evaluación y manejo de los datos experimentales se utilizan representaciones gráficas y programas de computadora. Siendo estos últimos una excelente herramienta para lograr un resultado óptimo con rapidez, sin embargo para obtener estos resultados, es necesario tener un conocimiento del comportamiento

electroquímico del sistema. En el presente trabajo se tratan los principios de cada programa con el fin de dar las recomendaciones necesarias para evitar los errores que hayan sucedido (1).

La técnica de polarización fué utilizada para evaluar inhibidores que se utilizan en la operación de limpieza de incrustaciones en termoelectricas y campos geotérmicos. También se utiliza desde hace tiempo para evaluar la velocidad de corrosión de los distintos materiales utilizados en el sector eléctrico. Se encontró la importancia de identificar cuando el proceso tiene un comportamiento catódico anódico o mixto. Los programas revisados fueron los siguientes:

AJUSTE COMPUTARIZADO BETACRUNCH.

Es un programa corto que resuelve la siguiente ecuación:

$$I_a = I_c \left[10^{\frac{p}{bc}} - 10^{\frac{p}{ba}} \right] \quad 1$$

En base a un método iterativo, tiene las ventajas de estar escrito en Basic y ser fácil de instalar en una microcomputadora.

Este programa puede trabajar con los rangos de potencial donde el comportamiento es lineal o de polarización por resistencia en la región de Tafel (Ver capítulo II).

AJUSTE COMPUTARIZADO CORFIT(Apéndice 3).

Programa escrito en Basic, que resuelve la ecuación 1. También basado en un método iterativo, con un muy buen resultado, con el inconveniente de que este programa debe ser utilizado y es exclusivo de la zona de polarización por resistencia. Este programa ha sido mal utilizado y comparado sus resultados contra algunos hechos en base a los métodos de 3 y 4 puntos(1), donde se manejan datos de potencial de hasta 200 mV. Una mejor modificación de este ajuste es el programa POLLCURR(Apéndice 4).

AJUSTE COMPUTARIZADO VICOR(Apéndice 1).

Es el programa mas nuevo y el que da una velocidad de respuesta mucho mayor que los anteriores mencionados, debido a que está basado en un método no iterativo, para la resolución de la ecuación 1.

La literatura reporta que el error de cálculo afecta a parámetros cinético como las pendientes de Tafel, pero no a la corriente de intercambio. Aprovechando la experimentación que se realiza, se hicieron cálculos de orden de reacción electroquímica. Este punto de importancia aparentemente académica, puede ser una útil herramienta en la dilucidación de los mecanismos que nos llevan a un mejor entendimiento de los procesos de corrosión, lo que en un determinado momento, nos llevaría a dar una buena respuesta a un problema práctico de ingeniería, no solo en el sector eléctrico si no en la industria en general.

CAPÍTULO II

2.1.- TEORÍA DE CORROSIÓN.

La corrosión es el ataque destructivo en un metal por reacción espontánea e irreversible con su medio ambiente. En un medio acuoso, la acción es similar a la que se lleva a cabo en una batería para generar corriente eléctrica. Consta de un electrodo central de grafito y un electrodo hueco de zinc, separados por un electrolito, que consiste esencialmente en una solución de cloruro de amonio. Un foco conectado a ambos electrodos enciende continuamente, siendo la energía eléctrica suministrada por las reacciones electroquímicas, las que ocurren simultáneamente en ambos electrodos. En el polo positivo (carbón) ocurre una reacción de reducción química, y en el polo negativo (zinc) ocurre la oxidación; el Zn metálico se convierte en iones de zinc. Entre más grande sea el flujo de electricidad a través de la celda, más grande será la cantidad de Zn que se corroe. Se observa que solo el Zn se corroe (figura 1). Si la celda se pone en corto circuito, la cuba de zinc será perforada por corrosión en cuestión de horas, cuando se desconecta a la izquierda (circuito abierto) el zinc puede permanecer intacto por años. La desaparición lenta del zinc, mientras el circuito está abierto se debe en parte a impurezas depositadas en él. Estas impurezas asumen el mismo papel del electrodo de carbón y permiten el flujo de electricidad acompañado por

corrosión del zinc. Las corrientes de esta clase son llamadas "corrientes de acción local" y las celdas correspondientes "celdas de acción local".

Cualquier superficie metálica es un conjunto de electrodos, conectados eléctricamente en corto circuito a través del cuerpo del metal. Mientras que el metal permanece seco la corriente de acción local no fluye y no ocurre corrosión. Pero en exposiciones del metal al agua o en soluciones acuosas, las celdas de acción local son capaces de funcionar y son acompañadas por conversión química del metal a productos de corrosión en otras palabras corrientes de acción local, pueden presentarse por la corrosión de metales expuestos al agua, a soluciones de sal, a los ácidos y Alcalis.

La eliminación de las impurezas de un metal, las que como ya se dijo constituyen los electrodos de las celdas de acción local, podría ayudar a mejorar la resistencia a la corrosión apreciablemente. Es erróneo suponer que la mayoría de los metales puros, no se corroen del todo. Las celdas de acción local se establecen también cuando hay variaciones en el medio ambiente o en la temperatura. Con acero en agua pura, por ejemplo, los electrodos negativos son comúnmente porciones de la superficie misma de un metal, algunas veces cubierta por óxido, y los electrodos positivos son expuestos al oxígeno, el electrodo positivo y negativo, frecuentemente intercambian áreas y se trasladan de lugar en lugar, conforme la reacción procede.

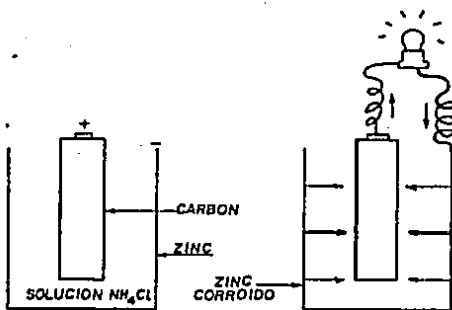


FIGURA 1. - CELDA SECA.

2.2.- ACERO

Puesto que el acero es el metal que se usó en este trabajo de investigación, se darán algunas propiedades de este.

El acero es comúnmente una aleación de hierro y carbono, el hierro puro es un material dúctil y relativamente débil, pero cuando se hacen aleaciones de éste con pequeñas cantidades de carbono (generalmente de 0.20 a 1.0 por ciento) resulta un material mecánicamente resistente. sin embargo como un resultado de la parte reactante del hierro con el carbono, tenemos una aleación compuesta por dos materiales, ya que el producto de esta reacción es hierro puro (Fe) y carburo de hierro (Fe₃C).

El carburo de hierro está distribuido dentro de la aleación como microislas. En el caso del acero, las islas de carburo de hierro tienen una mas baja tendencia a corroerse que el hierro puro. Ambos están en contacto íntimo, permitiendo el flujo electrónico, de manera que cuando el acero se coloca en agua o en algun electrolito, se completa el circuito y el flujo electrónico aparece en la superficie del metal.

En los componentes del acero, el hierro actúa más frecuentemente como el ánodo, y se corroe mientras que el carburo de hierro actúa como cátodo. La corrosión por medio de una celda de acción local hecha de Fe₃C y Fe, se ilustra en fig. 2. El hierro va dentro de la solución con el ánodo de hierro puro y los electrones emigran al cátodo de Fe₃C. Si el exceso de electrones en el cátodo se alejan por cualquier mecanismo, la reacción de corrosión procederá, en caso contrario la concentración de

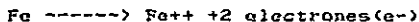
electrones también se acumulará en el anodo y tendara a mantener los iones de fierro Fe^{++} cargados positivamente yendo desde dentro de la solución por medio de atracción de cargas opuestas. El acero se fabrica en una gran variedad de calidades. La metalurgia de aceros es un campo especializado en estudio.

2.3.- EL PROCESO DE CORROSIÓN

La reacción electroquímica que resulta en la corrosión implica el flujo de corriente a través de un circuito eléctrico cerrado. El circuito eléctrico del proceso de corrosión consiste en cuatro partes:

1).- Anodo

Se denomina así al electrodo positivo, es decir el electrodo que dentro del sistema químico recibe electrones de este, cediéndolos al exterior. A este fenómeno se le conoce como oxidación, sin embargo trasladado al caso del hierro, se le conoce con el nombre de corrosión:



2).- Cátodo.

Es electrodo negativo, o sea el que, dentro del sistema químico, cede electrones a éste, recibiendo los del exterior. Este proceso equivale a una reacción de reducción en ausencia de oxígeno y en soluciones ácidas, la reacción puede ser:



o en soluciones neutras o alcalinas con oxígeno presente:



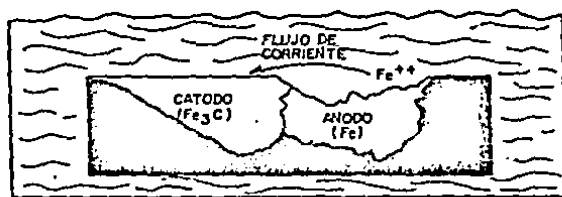


FIGURA 2.- FLUJOS DE CORRIENTE DURANTE LA CORROSIÓN.

3).- Electrolito

Es toda sustancia que es conductora de la electricidad, y puede estar disociada, total o parcialmente, en sus iones cuando se disuelve en un disolvente. La capacidad conductora de la solución será directamente proporcional a la concentración de iones en la misma.

4).- Medios corrosivos

En este tipo de conductores están comprendidos los metales, aleaciones y otros, como el carbono. La corriente pasa a través de ellos sin desplazamiento de materia en este caso, el ánodo y el cátodo actuarían como conductores externos en el sistema redox.

2.4.- ENERGÍA PARA EL PROCESO DE CORROSIÓN

La reacción química $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ no es espontánea, hay que invertir mucha energía para llevarla a cabo, ya que la energía libre (G) del Fe es más alta que la energía libre del FeO. Como consecuencia de esto, el Fe no puede ser estable, sino que tenderá a estar en forma de óxido FeO. En la figura 3 se observa que, para pasar del estado I al estado II, se requiere de una energía de activación G , la cual se obtiene a través de las fluctuaciones térmicas de la materia. Por ser la termodinámica una ciencia que basa su estudio en condiciones de equilibrio, nos da muy poca información sobre la velocidad y cinética de corrosión.

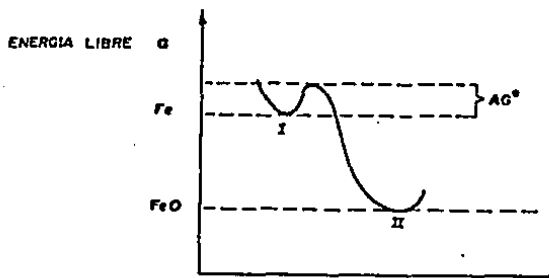


FIGURA 3. - DIAGRAMA DE ENERGÍA LIBRE.

2.5.- PASIVACION DE LOS METALES

Es bien sabido que el hierro no es atacado en el ácido nítrico concentrado, comportándose como si se tratara de un metal noble, pues, a pesar de su tendencia termodinámica a reaccionar, permanece prácticamente estable. Este fenómeno se conoce como pasivación de los metales. En general, parece que la pasivación se mantiene por una película que recubre el metal, constituida por un óxido o compuesto oxigenado estable. En el curso de la disolución anódica de los metales, se pueden también observar fenómenos de pasivación. Al aplicar potenciales positivos crecientes a un metal que se disuelve anódicamente, resulta que al principio, la intensidad de corriente aumenta, pero a un potencial determinado, cae bruscamente a valores extremadamente bajos, que se mantienen durante un intervalo de potencial. Esto indica que el proceso de disolución del metal queda detenido, es decir, el metal se pasiva inhibiendo la reacción. A potenciales más altos, aumenta de nuevo la corriente.

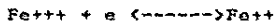
2.6.- CINÉTICA ELECTROQUÍMICA: REACCIONES DE UN ELECTRODO

Las reacciones elementales en un electrodo pueden dirigir el flujo de corriente en un circuito eléctrico externo, sólo si los electrones son adicionados o tomados del electrodo, tal reacción elemental del electrodo se representa de la siguiente manera:



donde O representa alguna especie reducible en la solución, R

representa alguna especie oxidable en la solución, y el coeficiente estequiométrico n es el número de electrones transferidos en cada reacción elemental sucedida. Al menos uno de R y O debe ser un ión, y frecuentemente ambos lo son, un ejemplo sería:



por cada mol de electrones transferidos cuando la reacción procede hacia adelante, una carga total negativa $Q = -nF$, fluye del circuito externo, donde F es la carga eléctrica de un mol de electrones, igual a 96,487 coulombs. La velocidad neta de la reacción general, por unidad de área A del electrodo sería:

$$R_{net} = -dn_0 / dt \quad 2.6.1$$

Donde " n_0 " es el número de moles de O que son reducidos en un cm^2 de la superficie del electrodo. El flujo de corriente en el circuito externo es:

$$i_{net} = dQ / dt \quad 2.6.2.$$

Puesto que $dQ/dt = nFA(dn_0/dt)$, la corriente y la velocidad neta de reacción, son proporcionales una a la otra.

$$i_{net} = nFA R_{net} \quad 2.6.3.$$

En electroquímica es conveniente considerar la corriente neta como la suma algebraica de corrientes causada por las reacciones hacia adelante y hacia atrás, que son la reducción y la oxidación respectivamente. La corriente resultante de la reacción en la dirección reducción es llamada corriente catódica:

$$i_{cat} = nFA R_{red} \quad 2.6.4.$$

La corriente resultante en la dirección oxidación es llamada corriente anódica:

$$i_a = nFA R_{ox} \quad 2.6.5.$$

El flujo de corriente neta es entonces:

$$i_{net} = i_c - i_a = nFA(R_{red} - R_{ox}) \quad 2.6.6.$$

Para clarificar la ecuación anterior tomaremos la reacción más sencilla, de tal manera que las velocidades sean de primer orden con respecto a la concentración:

$$R_{red} = K_{red} [O]^{x=0}, \quad R_{ox} = K_{ox} [R]^{x=0} \quad 2.6.7.$$

El subíndice $x=0$ indica que las velocidades dependen de las concentraciones en la interfase electrodo - disolución ($\Delta\phi$). Puesto que las velocidades R_{red} y R_{ox} están dadas en moles/cm²s, las constantes K_{red} y K_{ox} son en cm/s. (2).

2.7.- TRATAMIENTO CINÉTICO MÁS RIGUROSO, ECUACIONES DE TAFEL.

Un tratamiento cinético más riguroso de las reacciones electroquímicas en régimen de transferencia de carga, es el criterio de la reversibilidad. La interfase electrodo disolución, se comporta como un condensador debido a la adsorción de cargas de distinto signo. Según Helmholtz, si un electrodo metálico se carga positivamente, los iones negativos de la disolución son atraídos hacia la superficie de éste, repartiéndose en un plano homogéneo, otros autores, dicen que la capa debe de ser poco más irregular. Stern(3) reagrupó estas teorías y dijo que la doble capa debería estar constituida por una primera capa de Helmholtz

2 o 3 angstroms) y más allá de esta capa, una más irregular, con un espesor de 100 angstroms, y en la cual habrá un exceso de iones de un signo, con respecto a la concentración en el seno de la disolución. Teniendo así una primera capa compuesta y una segunda capa difusa.

De tal manera que la energía de activación tendrá una contribución química y otra debido a la doble capa de tipo eléctrica, así tenemos :

$$1).- \quad H_{ox} = H_{ox} - nFE \quad 2.7.1.$$

$$2).- \quad H_{red} = H_{red} + nFE \quad 2.7.2.$$

Para potenciales de electrodo diferentes a los de equilibrio, E diferente de E eq, tenemos que:

$$i = i_+ + i_- = i_0 (e^{nFN/RT} - e^{-nFN/RT}) \quad 2.7.3.$$

Donde:

$$i_- = i_0 e^{-nFN/RT} \text{ intensidad de corriente catódica} \quad 2.7.4.$$

$$i_+ = i_0 e^{nFN/RT} \text{ intensidad de corriente anódica} \quad 2.7.5.$$

Aquí, N es el sobrepotencial de electrodo, alfa y beta son dos coeficientes de transferencia que se explicarán posteriormente.

Si aumentamos los valores absolutos de la sobretensión, uno de los dos se hace despreciable respecto al otro, ejemplificando, si aumentando la sobretensión negativa, la corriente anódica se hace despreciable respecto a la catódica, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$i = -i_0 e^{-nFN/RT} \quad 2.7.6.$$

tomando logaritmo de ambos lados de la ecuación anterior:

$$\ln(i) = \ln(i_0) - nFN / RT \quad 2.7.7.$$

$$N = (RT / nF) \cdot \ln(i_0) - (RT / nF) \ln(i) \quad 2.7.8.$$

linearizando:

$$N = a - b \log(i) \quad 2.7.9.$$

Si por el contrario, se aumenta la sobretensión positiva, un razonamiento análogo será de la siguiente manera:

$$N = - RT / nF \ln(i_0) + RT / nF \ln(i) \quad 2.7.10.$$

linearizando:

$$N = -a + b \ln(i) \quad 2.7.11.$$

En ambos casos se obtiene la ecuación denominada de Tafel, donde los coeficientes alfa y beta deberán cumplir:

$$\alpha + \beta = 1 \quad 2.7.12.$$

Despejando de las ecuaciones de Tafel se obtiene:

$$\beta \text{ Beta} = RT / nFN (\ln(i_0) - \ln(i)) \quad 2.7.13.$$

$$\alpha \text{ Alfa} = RT / nFN (\ln(i) - \ln(i_0)) \quad 2.7.14.$$

Estos coeficientes alfa y beta nos indican el grado de reversibilidad (o irreversibilidad) del proceso en estudio, y para esto suele representarse gráficamente la ecuación de Tafel como se muestra en la figura 4.

En ella se observa que por extrapolación, puede obtenerse el valor de la corriente a una sobretensión nula. Ésta se denomina corriente de intercambio i_0 . En realidad, la ecuación de Tafel solamente es válida para valores de N positivos o negativos finitos, pero no próximos a cero, puesto que i no es cero en el equilibrio y $\log(i)$ tiende a infinito, la figura 3 como se puede

observar no es lineal, sino asintótica con el eje $\log(i)$, el valor de i_0 obtenido por las ecuaciones de Tafel a $N = 0$ es igual al valor absoluto de las corrientes parciales de oxidación y reducción adoptada en el equilibrio electroquímica.

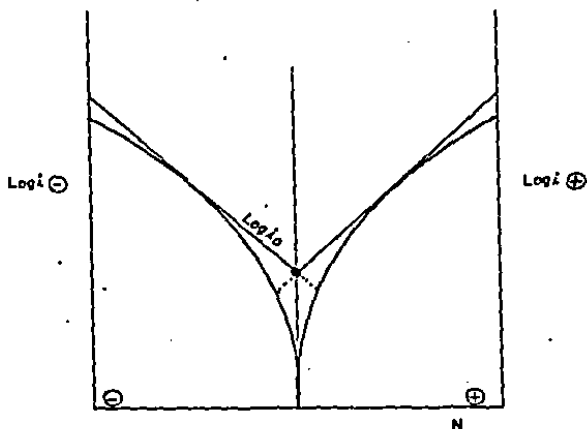


FIGURA 4.- GRÁFICA DE LAS ECUACIONES DE TAFEL.

2.8.- TÉCNICA DE POLARIZACIÓN LINEAL

La polarización lineal es una técnica usada para cálculo de velocidades de corrosión.

También se le conoce como la técnica de polarización por resistencia, las mediciones con esta técnica pueden hacerse rápidamente a diferencia de la comúnmente usada por pérdida de peso que generalmente tardan varios días.

Las mediciones de polarización lineal son hechas en un rango de potencial el cual está muy cercano al potencial de corrosión E_{corr} . El rango de potencial es aproximadamente de ± 25 sobre el E_{corr} . La corriente resultante al aplicar estos sobre potenciales al ser graficadas contra potencial, como se muestra en la figura la corriente de corrosión, i_{corr} , es relacionada a la pendiente de la gráfica mediante la siguiente ecuación:

$$E/i = B_a B_c / 2.3 i_{corr} (B_a + B_c) \quad 2.8.1.$$

Donde:

E/i = Pendiente de la gráfica de polarización la cual tiene unidades de resistencia de aquí el nombre de polarización lineal.

B_a, B_c = Pendientes catódica y anódica de la ecuación de Tafel.

i_{corr} = Corriente de corrosión (microA)

despejando i_{corr} de la ecuación se tiene:

$$i_{corr} = B_a B_c / 2.3 (B_a + B_c) E \quad 2.8.2.$$

La corriente de corrosión es relacionada con la velocidad de corrosión de la siguiente forma:

$$V_c = 0.0033 I_{corr} (P.e)/d \quad 2.8.3.$$

Donde:

V_c = Velocidad de corrosión en (mm/año).

$P.e$ = Peso equivalente de la especie que esta corroyéndose (g).

d = Densidad de la especie corroyéndose, (g/cm³).

I_{corr} = Densidad de corriente de corrosión, (microA/cm²).

2.9.- EL ORDEN DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

En la cinética electroquímica el orden de reacción electroquímica es una medida directa de la reactividad del sistema electroquímico. Observando los exponentes de los términos de la concentración en la ecuación 2.9.1 de velocidad de reacción

$$\left(- \frac{dCA}{dt} \right) = K C_A^a C_B^b \dots C_N^n \quad 2.9.1.$$

Cada componente determina el orden de reacción con respecto al componente de que se trate, mientras la suma de los exponentes de los términos de la concentración están definidos como el orden global de la reacción.

Los órdenes de reacción individual son representados como derivadas de log de la velocidad de reacción respecto al log de la concentración de una de las especies en particular, a

concentraciones constantes del resto de las especies de tal manera que la ecuación quedaría:

$$\left(\frac{\partial \log V_{rx}}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, \dots, C_N} = a \quad 2.9.2.$$

generalizando

$$\left(\frac{\partial \log V_{rx}}{\partial \log C_i} \right)_{C_j \neq i} = p_i \quad 2.9.3.$$

En electrolitos la velocidad de reacción es expresada en términos de densidad de corriente i . Por analogía podemos expresar que el orden de reacción electroquímica viene dado por una expresión similar a 2.9.3 la cual deberá de resultar de la ecuación de Butler-Volmer

$$i = n \left(\vec{i}_0 \right) \exp \left(\frac{z F \Delta \phi}{RT} \right) = n F \left(k_f C_A^a C_B^b \dots e^{-\frac{z F \Delta \phi}{RT}} - k_r C_C^c C_D^d \dots e^{\frac{z F \Delta \phi}{RT}} \right) \quad 2.9.4.$$

Donde A' y B' son producto de reacciones de transferencia de carga incluyendo a A y B respectivamente. Los exponentes a, b, \dots, d, b' en 5 están relacionados con la velocidad de reacción (densidad de corriente) del cambio del potencial a través de la interfase metal - disolución ($\Delta \phi$), estos son llamados ordenes de reacción electroquímica.

Es importante considerar que los ordenes de reacción electroquímica solo pueden ser relacionados a ecuaciones como 2.9.3 cuando $\Delta \phi$ es constante, de aquí, $a \Delta \phi$ constante llega a ser una

parte esencial en la definición de los órdenes de reacción electroquímica.

De la ecuación 2.9.4 cada reactante A, B tienen un orden de reacción electroquímica anódico y catódico por ejemplo a, b, a, b... a potenciales suficientemente anódicos es despreciable la reacción catódica, la ecuación 2.9.4 puede ser expresada en términos de la ecuación 2.9.3.

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, C_C, \dots, \Delta \phi} = a \quad 2.9.5.$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_B} \right)_{C_A, C_C, \dots, \Delta \phi} = b \quad 2.9.6.$$

A potenciales suficientemente catódicos es despreciable la reacción anódica, los órdenes de reacción electroquímica a y b son definidos como

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, C_C, \dots, \Delta \phi} = a' \quad 2.9.7.$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_B} \right)_{C_A, C_C, \dots, \Delta \phi} = b' \quad 2.9.8.$$

generalizando

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_i} \right)_{C_j, C_k, \dots, \Delta \phi} = P_i, \text{ anod} \quad 2.9.9.$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_i} \right)_{C_j, C_k, \dots, \Delta \phi} = P_i, \text{ cat.} \quad 2.9.10.$$

En estas ecuaciones de orden de reacción electroquímica ha sido considerado constante.

Un estudio de velocidades de reacción con respecto a la velocidad de corriente i a un sobrepotencial η producto de ecuaciones las cuales son relacionadas con la ecuación aunque no sean idénticas. Considerando la relación entre la densidad de corriente anódica \bar{i} y P_1 , $\Delta\phi_e$ y η (i es considerada la parte anódica de la ecuación de Butler-Volmer en la cual el orden de reacción es P_1). Escribiendo $\bar{\alpha}_{por}(\frac{\delta\eta}{\eta} + r - r\beta)$ se obtiene

$$\log \bar{i} = \log n F \bar{K}_r + P_1 \cdot a_n \sum_{i,j}^{i,j} \log C_i + \frac{\bar{\alpha} F \Delta\phi_e}{RT} + \frac{\bar{\alpha} F \eta}{RT} \quad 2.9.11.$$

y derivando con respecto a constante en vez de constante, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \log \bar{i}}{\partial \log C_i} \right)_{\eta \text{ constante}} = P_1 \cdot a_n + \frac{\bar{\alpha} F}{RT} \left(\frac{\partial \Delta\phi_e}{\partial \log C_i} \right)_{\eta \text{ constante}} \quad 2.9.12.$$

Esto muestra la dependencia de la densidad de corriente de la concentración a η constante (es decir a un sobrepotencial constante y no a un potencial constante).

Una ecuación idéntica a 2.9.11 puede ser obtenida de la dependencia del intercambio de la densidad de corriente de la concentración por lo tanto

$$\log i_0 = \log n F \bar{K}_r + P_1 \cdot a_n \sum_{i,j}^{i,j} \log C_i + \frac{\bar{\alpha} F \Delta\phi_e}{RT} \quad 2.9.13.$$

la cual es idéntica a

$$P_{i,an} = \left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log c_i} \right)_{c_j \neq i} - \frac{\alpha F}{RT} \left(\frac{\partial \Delta \phi_e}{\partial \log c_i} \right)_{c_j \neq i}$$

2.9.14.

Por analogía de la ecuación 2.9.12 la expresión para $P_{i,cat}$ quedaría:

$$P_{i,cat} = \left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log c_i} \right)_{c_j \neq i} - \frac{\alpha F}{RT} \left(\frac{\partial \Delta \phi_e}{\partial \log c_i} \right)_{c_j \neq i}$$

2.9.15.

Es necesario examinar los términos de estas ecuaciones, particularmente los términos de la concentración con la condición de constante.

Los términos de la concentración y una ecuación de velocidad de reacción múltiple generalmente tiene las siguientes características.

- 1).- Se refieren a otras especies que los reactantes en el paso determinante de la reacción.
- 2).- Los órdenes de reacción no necesariamente se reflejan en la molecularidad en los pasos determinantes de la reacción, los órdenes de reacción pueden ser afectados por pasos precedentes inmediatos al equilibrio.
- 3).- Los órdenes de reacción electroquímica no son indicados en la estequiometría de la reacción.
- 4).- La concentración de las especies dadas pueden aparecer con diferentes exponentes en las reacciones catódicas y anódicas.
- 5).- Las velocidades de reacción pueden ser influenciadas por la concentración de las especies las cuales no apa-

recen en el orden global de la reacción.

Es importante recalcar que la condición constante es equivalente a la condición de que el potencial del electrodo relacionado a un estandar de electrodo de referencia es constante.

Por lo tanto en vía de obtener en la práctica el orden de reacción de la especie A, una medida de la densidad de corriente obtenida a un cierto potencial E referido a un electrodo de referencia en soluciones que contienen diferentes concentraciones de A a concentraciones constantes de todos los demás componentes. El potencial E deberá ser lo suficientemente lejano del potencial reversible.

CAPITULO III

DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1.- PRUEBAS DE POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA UTILIZANDO SALMUERAS SINTÉTICAS GEOTÉRMICAS COMO MEDIO CORROSIVO.

El equipo utilizado en este trabajo consiste en un recipiente de Hastelloy C, con entradas para el electrodo de trabajo, referencia y auxiliares. Además de una entrada y salida para el burbujeo de argón de ultra alta pureza para eliminar oxígeno y así tener un medio inerte, también cuenta con una entrada para el control de la temperatura de trabajo, y un manómetro para medir la presión.

PORTAELECTRODOS

Los electrodos auxiliares y de trabajo son montados según la figura 5, los electrodos de trabajo son forrados con teflón encogible dejando una área descubierta conocida que es la de trabajo cabe señalar que los electrodos de referencia no necesitan este tratamiento. El electrodo de trabajo es de acero grado API (American Petroleum Institute).

POTENCIOSTATO

Se usó un potencióstato que mantenga un potencial de electrodo con 1 mV de un valor previamente fijado sobre un amplio rango de corrientes aplicadas.

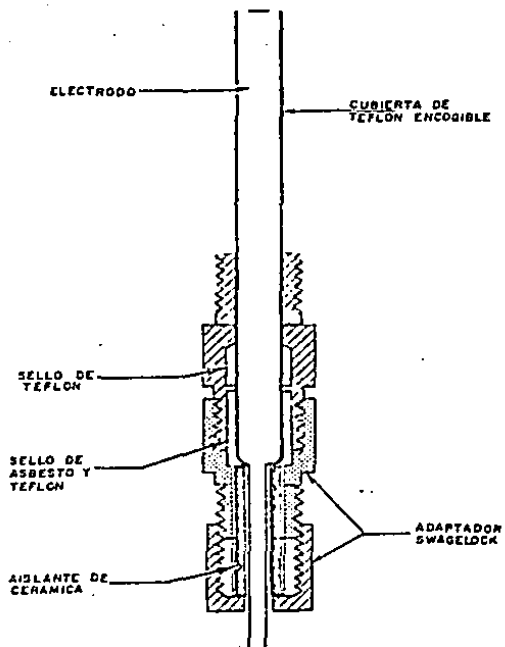


FIGURA 5. - PORTAELECTRODOS.

El instrumento para la medición del potencial deberá tener un sensibilidad y precisión suficiente para detectar cambios de 1.0 mV.

ELECTRODO DE TRABAJO

Un electrodo de acero grado API de 12 mm por 8.5 mm de diámetro montado como se muestra en la figura 5.

ELECTRODOS AUXILIARES

Se usarán 2 electrodos de acero inoxidable de 2 cm de largo por 1 cm de diámetro, montados de igual manera que los de trabajo sólo que no están recubiertos con teflón puesto que no es necesario.

ELECTRODO DE REFERENCIA

El electrodo de referencia es de platino modificado para trabajar a altas presiones y temperatura, es importante revisar su potencial a intervalos periódicos para asegurarnos de una exactitud en la lectura.

CONDICIONES DE PRUEBA

- 1).- Temperatura de operación.
- 2).- Presiones de operación.
- 3).- Solución de la prueba.
- 4).- Aeración.
- 5).- Potenciales aplicados.
- 6).- Agitación.

PREPARACIÓN DEL ELECTRÓDO DE TRABAJO

Medir las dimensiones para calcular el área efectiva de trabajo
Dar un acabado fino al electrodo de trabajo con una lija 320
para dejar una superficie lo más pareja posible.

REPORTE DE DATOS

Se reportarán la velocidad de corrosión (mm/año) velocidad de corrosión, i_{corr} , Pendiente Anódica y pendiente catódica y resistencia de polarización, estos se calcularán usando el ajuste computarizado PACINEL (Apéndice 1).

La evaluación de éstas salmueras se hará en base al método de aislamiento que consiste en variar sólo uno de los componentes de la solución dejando el resto constantes.

3.2.- SINTESIS Y EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION.

Se sintetizarán inhibidores de corrosión para decapado ácido los cuales serán fabricados a base de aminas oléicas para aplicarlos en operaciones de desincrustación de equipos utilizados en termoelectricas del país y en la industria en general. Se buscará aumentar su efectividad en comparación con los inhibidores comerciales y disminuir su costo, estos inhibidores serán evaluados gravimétrica y electroquímicamente. El plan de pruebas es el siguiente:

Concentración de HCl -----1
Tipos de inhibidores -----7
Concentración de inhibidor -----2

Aceros -----1

Total de pruebas -----14

Además de realizar el blanco (HCl al 15% en peso).

3.3.- PRUEBAS DE POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PARA CÁLCULO DE ORDEN
DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA EN SOLUCIONES DE NaCl DE
Fe -----> $Fe^{++} + 2 e^{-}$.

EQUIPO

Se usará un arreglo similar al usado en el proceso anterior como el mostrado en la figura 6.

PORTAELECTRODOS

Se usará un portaelectrodos de vidrio.

CONDICIONES DE PRUEBA

- 1).- Solución de prueba.
- 2).- Concentración de solución.
- 3).- Temperatura de operación.
- 4).- Aereación.

La preparación del electrodo de trabajo se hará en forma similar al del proceso de salmueras geotérmicas sintéticas.

REPORTE DE DATOS.

Se deberá reportar datos de concentración vs. log del valor absoluto de i . Estos valores estarán contenidos en gráficas y se reportarán el valor de las pendientes y órdenes de reacción anódico y cátodico.

PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS PARA CÁLCULO DE ÓRDENES DE REACCIÓN.

Aceros -----1

Concentraciones -----5

Temperaturas -----6

Total -----30

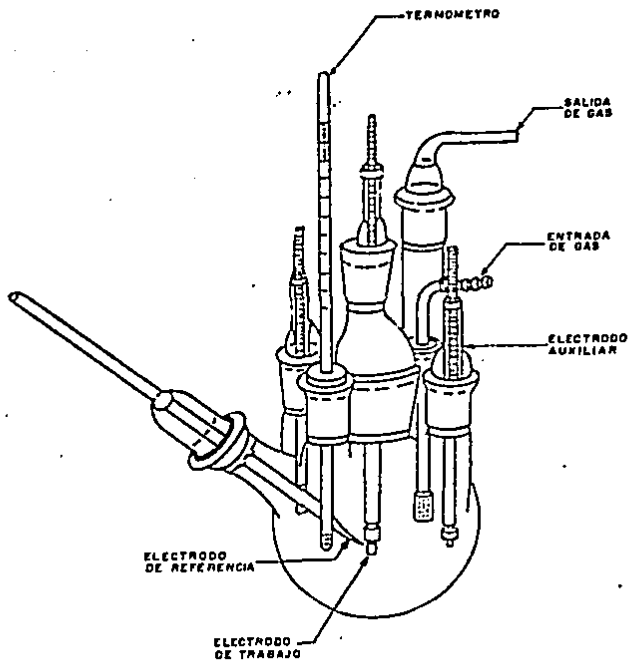


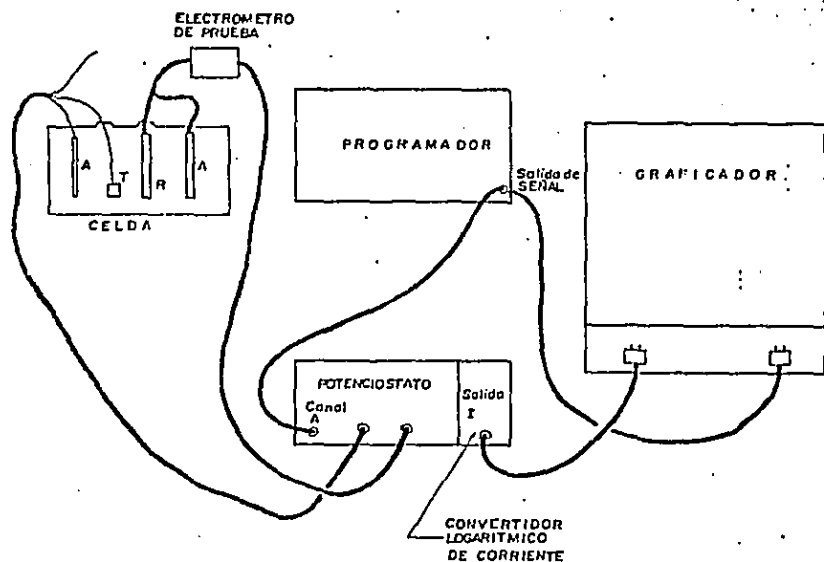
FIGURA 6.- ARREGLO PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

CAPITULO IV EXPERIMENTACIÓN

4.1.- PRIMERA ETAPA EXPERIMENTAL

Se realizaron mediciones electroquímicas de polarización a alta presión y temperatura, utilizando como electrodos de trabajo, aceros N-80 grado API con un área de 0.57 cm², electrodos auxiliares de acero inoxidable y un electródo de referencia modificado para trabajar a altas presiones y temperatura, el medio corrosivo fué salmuera geotérmica sintética de alta y baja salinidad (ver tabla 1), el contenedor fué un vaso de Hastelloy C de 1 litro de capacidad. Las pruebas de polarización se realizaron a 150, 200 y 250 grados centígrados y las presiones fueron las respectivas de saturación, la solución fué agitada a 750 r.p.m. y la solución mantenida en atmósfera inerte mediante argón de ultralta pureza. Las mediciones electroquímicas fueron hechas utilizando un potencióstato PAR173 a un potencial de barrido de 1 mV/s, mediciones de corriente fueron hechas hasta +/- 200mA sobre el potencial de corrosión del sistema.

En cada prueba los datos de potencial y corriente fueron graficados en un registrador X-Y y el arreglo potencióstático se muestra en la figura 7.



- A ELECTRODOS AUXILIARES
- T ELECTRODO DE TRABAJO
- R ELECTRODO DE REFERENCIA

FIGURA 7. - ARREGLO POTENCIOSTÁTICO E INSTRUMENTACIÓN PARA MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE SALMUERAS GEOTÉRMICAS SINTÉTICAS.

BAJA SALINIDAD	ALTA SALINIDAD
3.0 % NaCl	20.0% NaCl
450 mg/l SiO ₂ (SiO ₃ --)	450 mg/l SiO ₂ (SiO ₃ --)
0.50 mg/l S--	0.50 mg/l S--
pH= 6 a 25 C	pH= 5.5 a 25 C

Los datos obtenidos en la polarización fueron los siguientes:

TABLA 2. DATOS DE POLARIZACIÓN ARCHIVOS POSY1 Y POSY2

POTENCIAL (mV)	CORRIENTE(mA)		POTENCIAL (mV)	CORRIENTE(mA)	
	POSY1	POSY2		POSY1	POSY2
80	105.00	1500.00	-10	3.30	4.00
70	55.00	800.00	-20	6.60	12.00
60	28.00	380.00	-30	11.00	16.00
50	17.50	180.00	-40	16.00	21.00
40	11.00	86.00	-50	23.00	28.00
30	6.80	40.00	-60	34.00	34.00
20	4.50	20.00	-70	53.00	45.00
10	2.00	8.40	-80	74.00	58.00

4.2.- SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL

Se realizaron pruebas de polarización lineal utilizando el mismo sistema potencioestático que las pruebas anteriores en soluciones de HCl al 15% en peso (blanco) y soluciones de HCl al 15% mas 0.25% en peso y 0.50% en peso de inhibidor.

En estas pruebas se utilizó un electródo de calomel. La solución se mantuvo en movimiento con un agitador magnético para evitar los efectos por concentración. El electrodo de trabajo fué pulido antes de hacer cada prueba con lija fina 320.

Las velocidades de corrosión fueron calculadas utilizando el ajuste computarizado PACINEL (Apendice 1) y se graficaron los resultados obtenidos de algunas de las pruebas (figura 8-12).

4.2.1.- EVALUACIÓN GRAVIMÉTRICA DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

A fin de evaluar estos inhibidores se usaron placas delgadas de acero 1018, estas placas fueron medidas, desengrasadas y pesadas. Un inhibidor comercial (IC) y siete inhibidores sintetizados fueron evaluados. Estos nuevos inhibidores están divididos en dos series; la serie I7A (I7A1, I7A2, I7A3) y la serie I9A (I9A1, I9A2, I9A3 y I9A4). Para la síntesis de estos inhibidores aminas que pueden ser obtenidas facilmente en el mercado y que varían entre ellas en sus propiedades por la longitud de sus cadenas orgánicas. El inhibidor comercial (IC) fué probado agregando a soluciones de HCl al 15% en dosis de 0.25 y 0.50%. Los ensayos fueron lleva-

dos a cabo en un arreglo como el que se muestra en la figura 13 se usaron 2 placas de acero de prueba y el tiempo de exposición fue de 76 horas, al final de cada experimento las placas fueron lavadas para eliminar cualquier producto de corrosión, secadas y pasadas. La mayoría de las pruebas se hicieron sin agitación (estáticas), solamente los inhibidores I7A2, I7A3 se sometieron a un ensayo con agitación (dinámico).

4.3.- TERCERA ETAPA EXPERIMENTAL.

Las pruebas de polarización electroquímica fueron realizadas sobre aceros de grado API para el cálculo de órdenes de reacción electroquímica de la reacción $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$, en soluciones de cloruro de sodio. Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 3. Las pruebas fueron efectuadas en una celda de vidrio para evitar interferencias. En la figura 14 se muestra el arreglo utilizado.

4.3.1.- CONDICIONES DE PRUEBA.

a).- Aireación

Se mantuvo una condición de atmósfera inerte mediante burbujeo de argón de ultra alta pureza en todas las pruebas este mismo burbujeo sirvió para la agitación de la solución.

b).- Temperatura.

Las pruebas fueron realizadas a cinco diferentes temperaturas 30, 40, 50, 60 y 70 grados centígrados y se mantuvo constante mediante un baño de temperatura constante.

c).- Electrodoos.

Los electrodos usados fueron los mismos mencionados en la segunda etapa de experimentación y se prepararon de igual manera como se indicó en la sección 3.2.

4.3.2.- EVALUACIÓN DE RESULTADOS.

Se efectuaron mediciones electroquímicas utilizando un potenciostato con un potencial de barrido de 1 mV/s, las mediciones de corriente se llevaron a cabo en un rango de -100 a +100 mV sobre el potencial de corrosión los datos de corriente fueron leídos para cada temperatura y concentración a potenciales constantes. Posteriormente se hizo un análisis de regresión lineal para datos de $\log i_c$ vs. $\log i$, para el cálculo de la pendientes que como se indicó en el capítulo II son proporcionales al los órdenes de reacción, los resultados se muestran en el capítulo V.

GRAFICA DE POLARIZACION E vs. log I PARA HCl 15%(4.4 M)

POTENCIAL (mV)

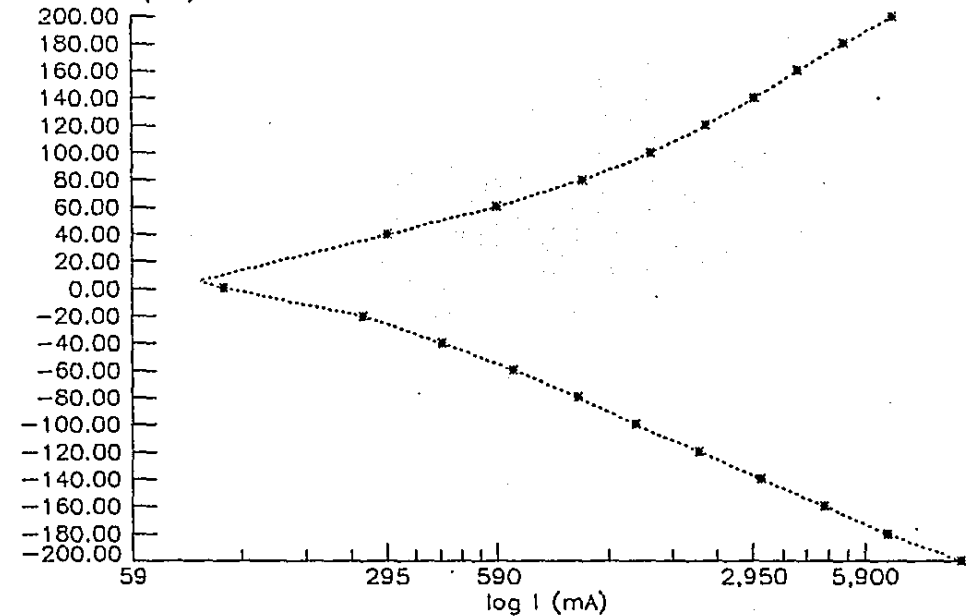


FIGURA 8

GRAFICA DE POLARIZACION E vs. $\log I$
PARA HCl 15%(4.4 M) CON ICOM .50% CONC.

POTENCIAL (mV)

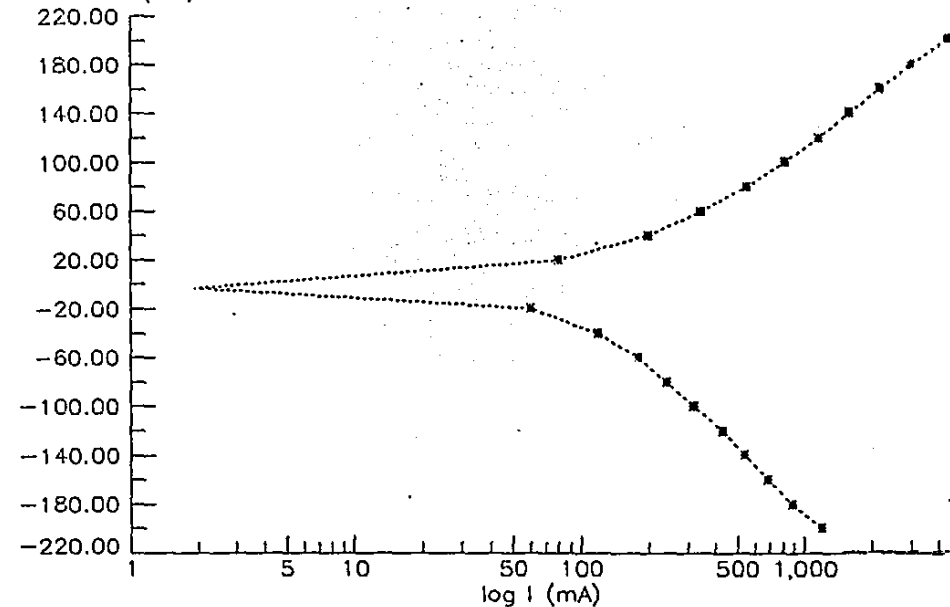


FIGURA 9

GRAFICA DE POLARIZACION E vs. log I
PARA HCl 15%(4.4 M) CON I9A1 .50% CONC.

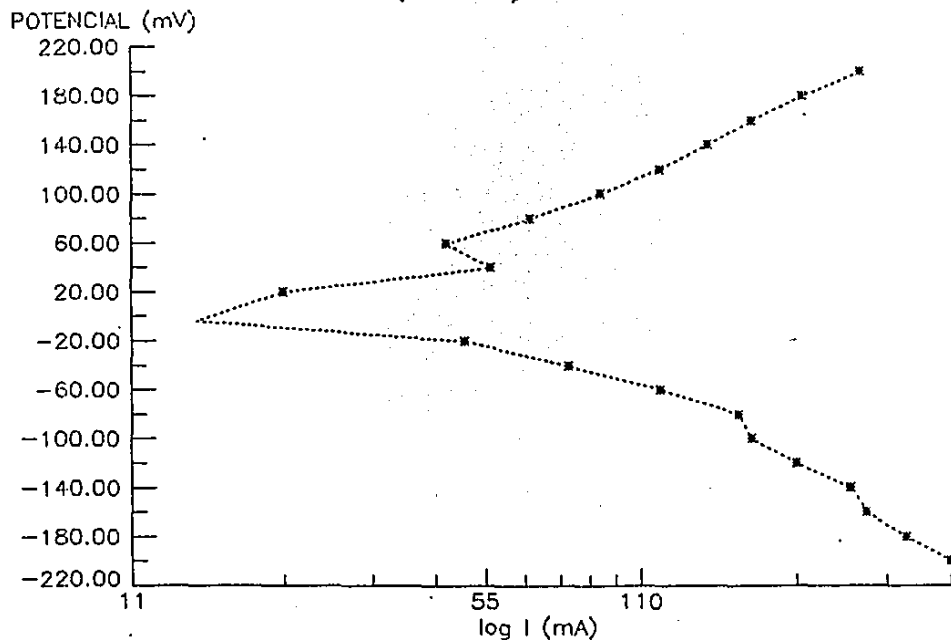


FIGURA 10

GRAFICA DE POLARIZACION E vs. $\log I$
PARA HCl 15%(4.4 M) CON 19A2 .50% CONC.

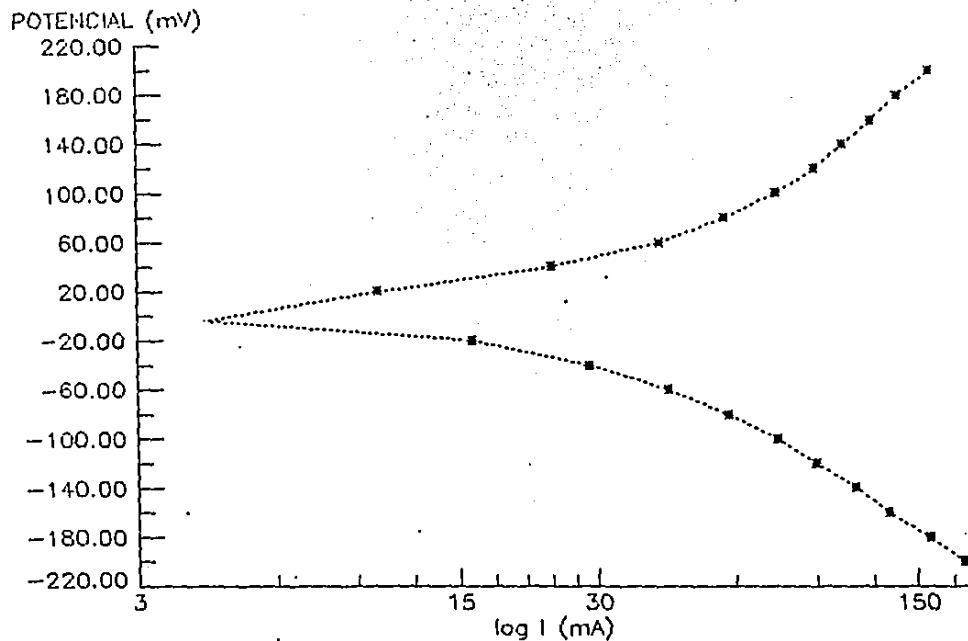


FIGURA 11

GRAFICA DE POLARIZACION E vs. log I
PARA HCl 15%(4.4 M) CON 19A10 .50% CONC.

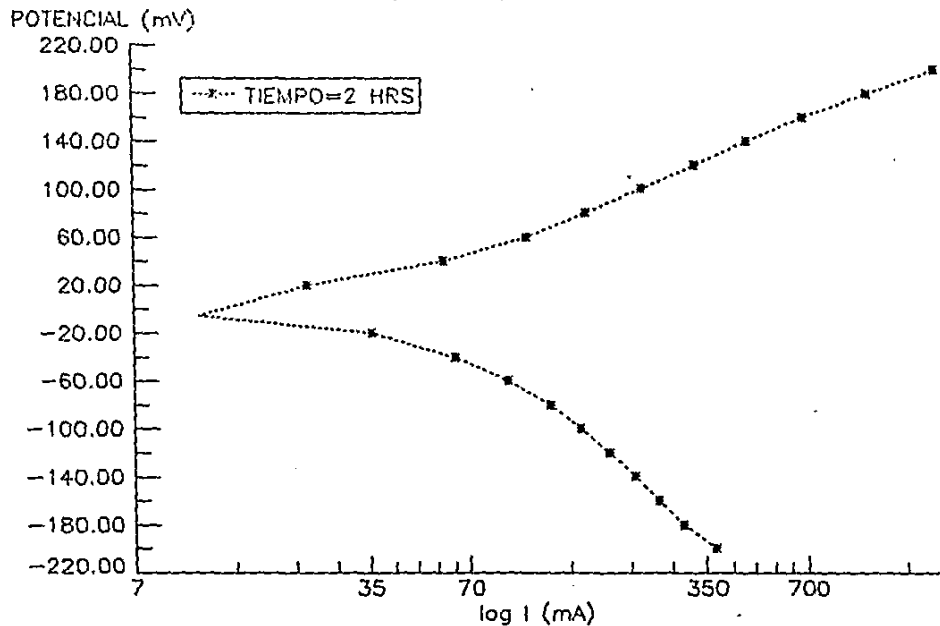


FIGURA 12

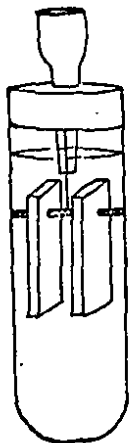


FIGURA 13.- ARREGLO PARA PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS DE CORROSIÓN.

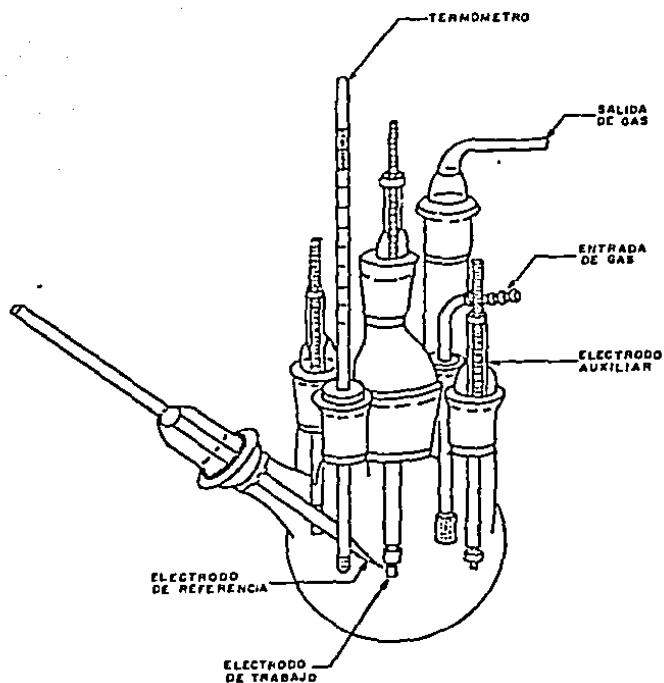


FIGURA 14. - ARREGLO UTILIZADO PARA EL CÁLCULO DE ORDEN DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA.

CAPITULO V

CÁLCULO Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

De un total de 12 ensayos se obtuvieron igual número de archivos de datos de polarización, los cuales fueron analizados por los programas VICOR(PACINEL) y BETACRUNCH(CORBET). Los resultados nos indican que existe cierta variación en las pendientes b_a y b_c así como en el error de ajuste entre ambos métodos, en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos después de ejecutar los programas, como se puede observar los valores de i_{corr} son más insensibles al error de ajuste que las pendientes b_a y b_c .

TABLA 3.- RESULTADOS DE LOS ARCHIVOS POSY1 Y POSY2.

METODO	i_{corr} (mA)	b_a (mA)	b_c (mA)	%ERROR
VICOR (1)	2.268	44.48	83.89	0.577
	2.155	44.85	97.90	0.860
BETACRUNCH (2)	2.070	42.12	53.54	17.670
	2.060	36.12	35.63	31.110

La tabla 4 muestra los resultados de las pruebas realizadas, los cuales indican que los nuevos inhibidores tienen una mayor efectividad que el comercial que en relación al porcentaje en peso utilizado, siendo la serie 19A la mejor. Los ensayos dinámicos indican que la adsorción del inhibidor sobre la

superficie del metal es buena al no sufrir una disminución drástica en el porcentaje de protección. Los inhibidores de la serie I7A dan un porcentaje de protección mayor a una concentración igual a la mitad necesaria para el inhibidor comercial. En la figura 15 se puede observar el comportamiento de los inhibidores de velocidad de corrosión (mm de penetración por año vs. dosis de inhibidor (porcentaje en peso de solución). En la figura 16 se observa el % de protección de cada uno de los inhibidores probados.

Durante esta investigación se observó una ligera separación de fases en los inhibidores de la serie I7A, lo cual no sucedió con el IC y la serie I9A. Los resultados de los estudios electroquímicos sobre el comportamiento de los inhibidores se muestran en las gráficas.

Las mediciones de polarización electroquímica en soluciones de NaCl a diferentes temperaturas y concentraciones, para el cálculo de órdenes de reacción electroquímica se llevaron a cabo en una celda de vidrio, se burbujeo argón ultra alta pureza para no contaminar la solución. La tabla 5 muestra los resultados obtenidos, la velocidad de barrido como se había planeado fué de 1 mV/s variando la temperatura según el plan de pruebas al igual que las concentraciones, se fijaron los potenciales y se leyeron los datos de densidad de corriente de intercambio a cada potencial de corrosión, temperatura y concentración de NaCl. Fueron graficados los valores de logaritmo de la concentración de

NaCl(CK) vs. logaritmo de la corriente de intercambio como se muestra en las figuras 17 a 21, los valores de las pendientes son proporcionales al orden de reacción electroquímica y los valores valores de orden de reacción son:

Orden de reacción catódico ----- 1

Orden de reacción anódico ----- 2

TABLA 4 . RESULTADOS EXPERIMENTALES DE INHIBIDORES
PRUEBAS ESTATICAS (SIN AGITACION)

INHIBIDOR	% EN PESO	VEL. DE CORROSIÓN (mm/año)	% PROTECCIÓN
0.50	0.2860	97.75	
	0.25	0.6200	96.05
	0.10	0.8800	92.95
17A1	0.10	0.3801	97.60
	0.25	0.2860	98.20
17A2	0.10	0.7227	96.15
	0.25	0.4865	97.42
17A3	0.10	0.5578	97.01
	0.25	0.3900	97.94
19A1	0.50	0.2133	98.81
19A2	0.50	0.2005	98.88
19A3	0.50	0.1828	99.00
19A4	0.25	0.3673	94.80
	0.50	0.2006	98.82

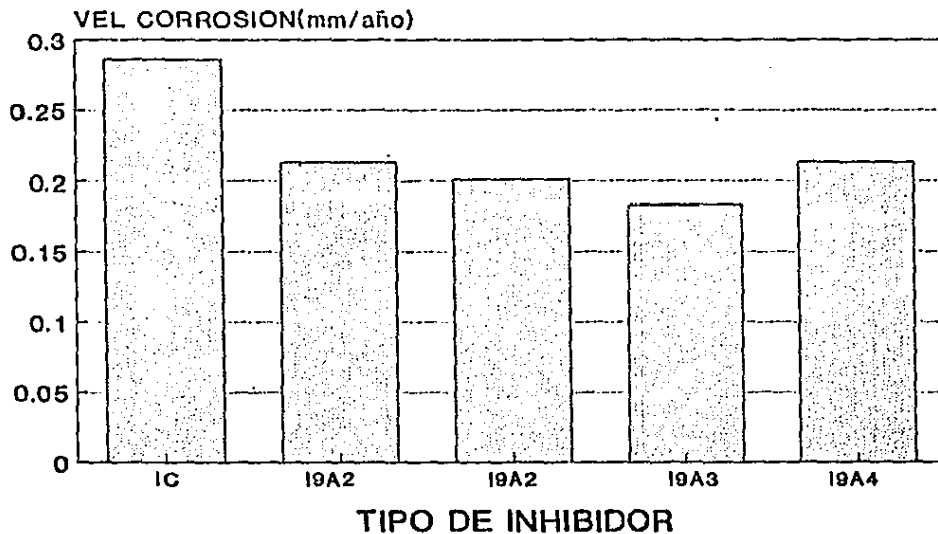
PRUEBAS DINÁMICAS (CON AGITACIÓN)

I7A2	0.10	1.0823	93.40
	0.25	0.8624	94.78
I7A3	0.10	0.5644	96.06
	0.25	0.4324	96.55

TABLA 5.- ÓRDENES DE REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS.

TEMPERATURA	ORDEN DE RX. ANÓDICO	ORDEN DE RX. CATÓDICO	CORRELACIÓN
30 C	2.13	1.13	0.9678
40 C	2.27	1.27	0.9978
50 C	1.94	0.94	0.8566
60 C	2.01	1.01	0.9880
70 C	2.06	1.06	0.9600

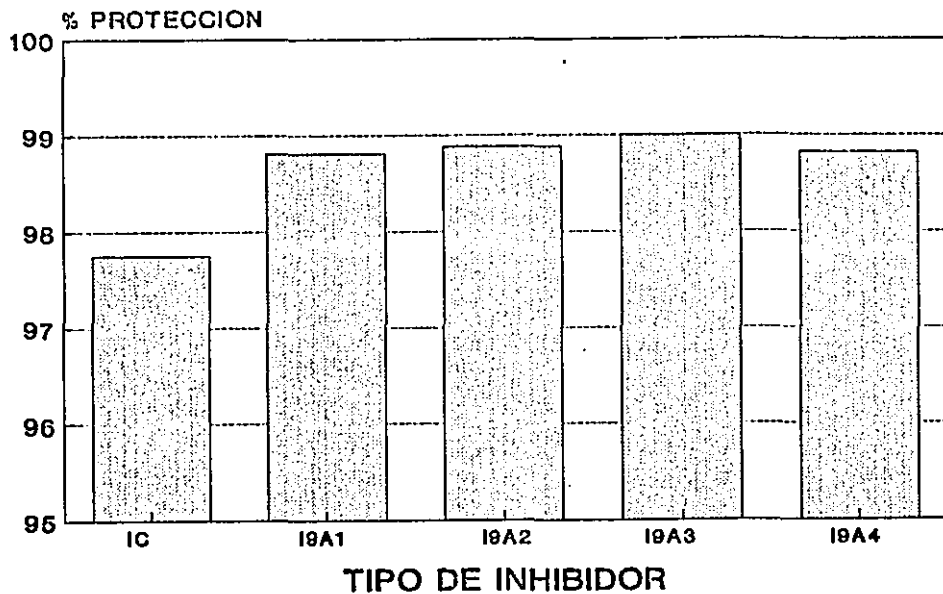
VELOCIDAD DE CORROSION (mm/año)



CONCENTRACION DE INHIBIDOR 0.50%

FIGURA 15

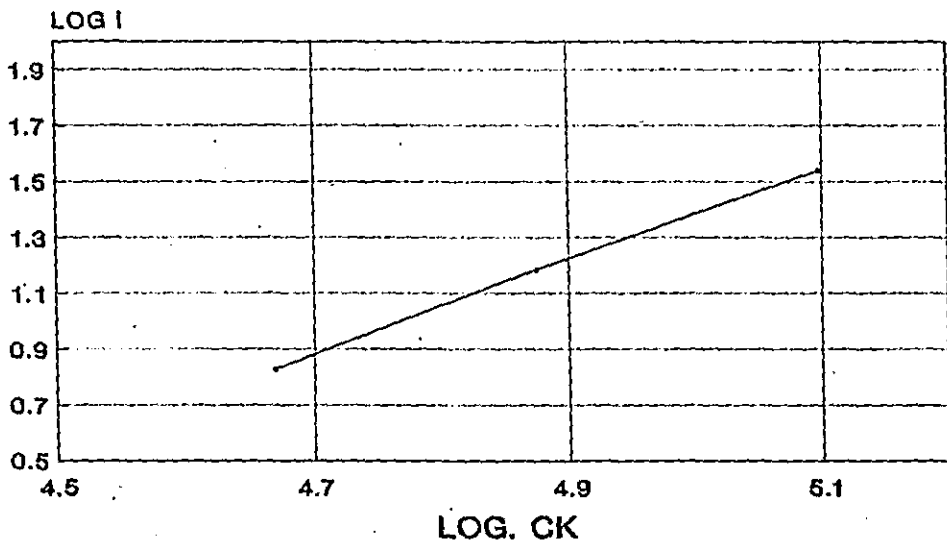
% DE PROTECCION



CONCENTRACION DE INHIBIDOR 0.50%

FIGURA 16

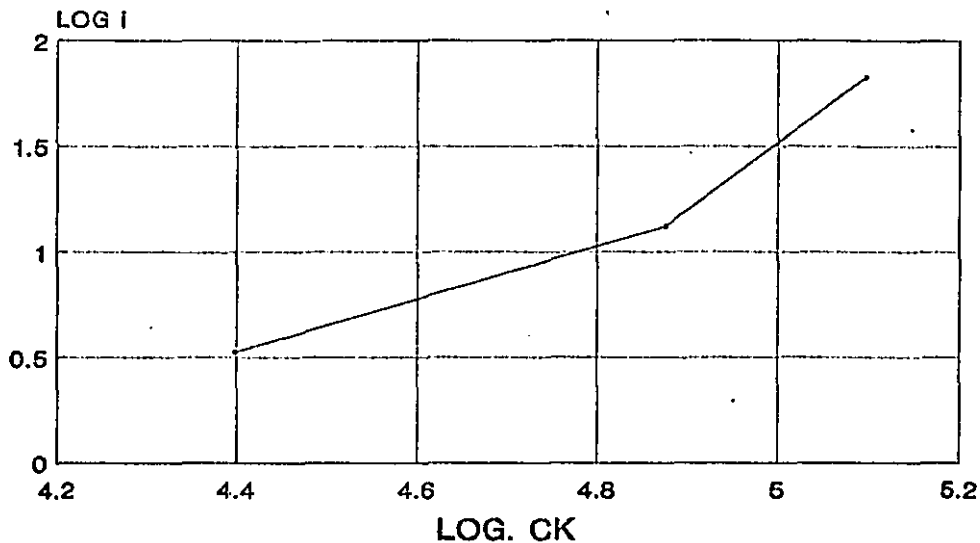
LOG. DE CONCENTRACION (CK) VS. LOG. DE CORRIENTE (i)



TEMPERATURA 40 C

FIGURA 17

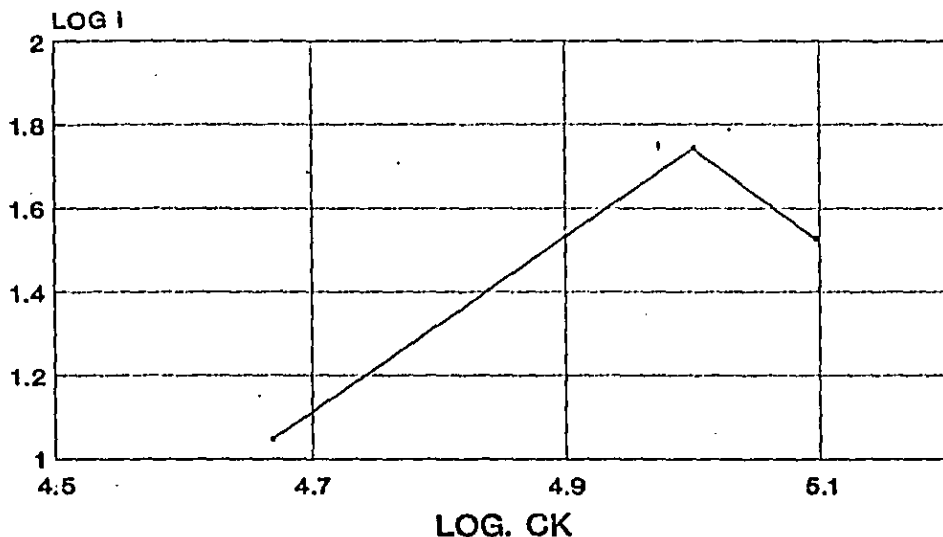
LOG. DE CONCENTRACION (CK) VS. LOG. DE CORRIENTE (i)



TEMPERATURA 30 C

FIGURA 18

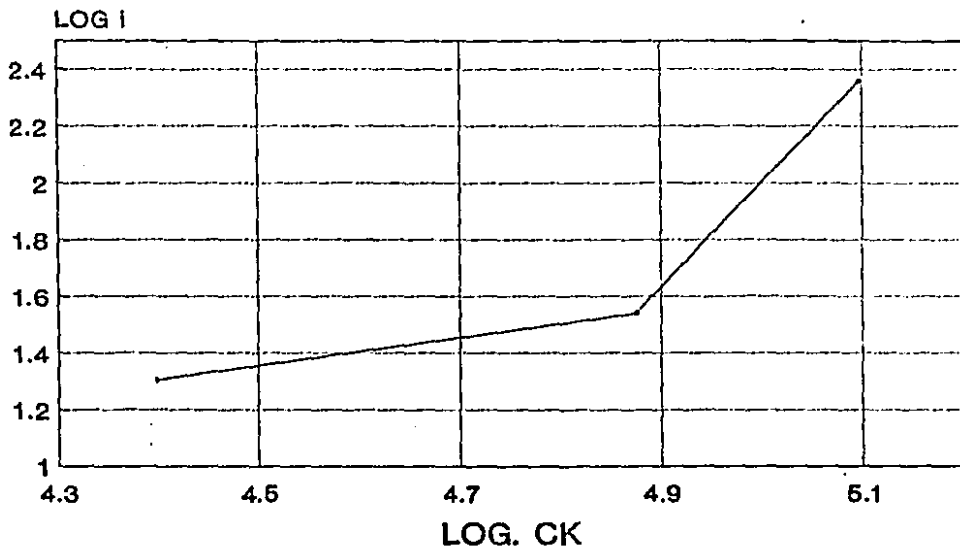
LOG. DE CONCENTRACION (CK) VS. LOG. DE CORRIENTE (i)



TEMPERATURA 50 C

FIGURA 19

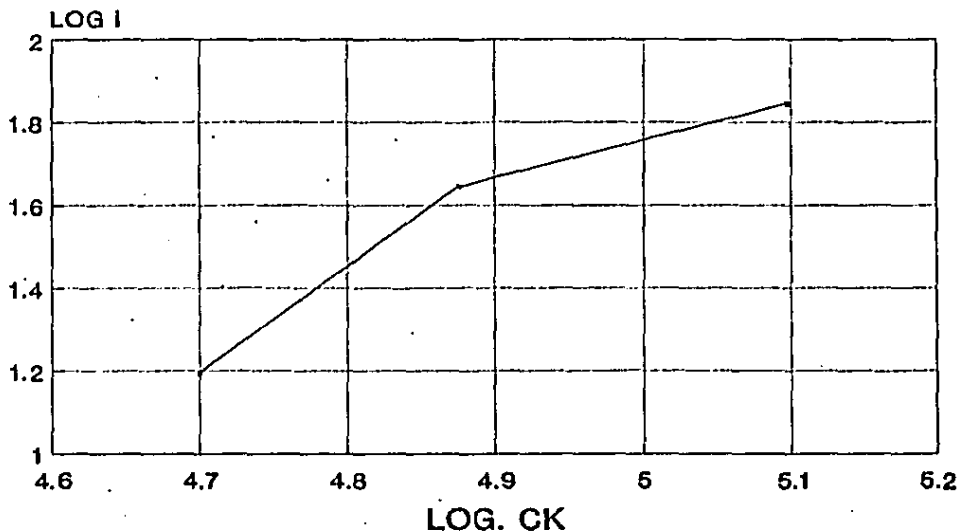
LOG. DE CONCENTRACION (CK) VS. LOG. DE CORRIENTE (i)



TEMPERATURA 60 C

FIGURA 20

LOG. DE CONCENTRACION (CK) VS. LOG. DE CORRIENTE (i)



TEMPERATURA 70 C

FIGURA 21

DISCUSIONES.

En base a los resultados obtenidos en la parte experimental se puede observar que el error de ajuste en los distintos programas de computadora para cálculo de parámetros cinéticos de corrosión no es un parámetro de comparación entre un programa y otro como lo indica la insensibilidad del error al error de ajuste la corriente de intercambio (i_{corr}) obtenido con los datos experimentales que fueron sometidos a lo antes mencionado. Respecto al programa POLLCUR (10) se menciona que este programa es mejor a la resolución de CORFIT (Apendice 3) el cual es utilizado como una subrutina en (10). Existe bastante confiabilidad en este artículo puesto que el autor de CORFIT (F. Mansfield) colaboró y es coautor de este nuevo ajuste. El ajuste BETACRUNCH (CORBET) es un programa muy versátil ya que puede ser usado en una computadora pequeña y da resoluciones confiables tanto en la zona de polarización lineal como en la región de Tafel. La naturaleza no iterativa del ajuste computarizado VICOR (Apendice 1) da un excelente ahorro en el tiempo de cálculo de los parámetros de corrosión, además de obtener resultados bastante confiables. Aunado esto a que es un programa corto, nos hace pensar que es el mejor programa para llevar a cabo este tipo de cálculos.

La comparación hecha en (1) indica que existe una falta de conocimiento sobre las bases del comportamiento electroquímico del sistema en estudio. Además de una falta de conocimiento sobre

las bases de los ajustes computarizados existentes para el cálculo de los parámetros cinéticos de corrosión. Considero que debido a la gran cantidad de datos de polarización obtenidos en los proyectos de evaluación de corrosión de las diferentes zonas del sector eléctrico se cuenta con el suficiente material para realizar un estudio que nos ayude a reforzar el marco teórico y nos brinde nuevas opciones para soluciones de ingeniería a los problemas de corrosión que padece dicho sector. Cabe mencionar que también puede ser aplicado a cualquier industria en donde se tengan problemas de corrosión.

En cuanto a la ecuación de Butler - Volmer que es la que rige el comportamiento electroquímico de corrosión es una ecuación diferencial de primer orden que sólo en casos muy especiales puede ser resuelta por métodos algebraicos (3 y 4 puntos). Para dar una aplicación práctica en cuanto al control de corrosión se refiere, se procedió a sintetizar y evaluar inhibidores de corrosión para la operación de decapado ácido la cual es muy común en el sector eléctrico como de la industria en general obteniéndose excelentes resultados. Las formulaciones no se dan por ser de interés comercial de una de las empresas que apoyo esta en la realización de este trabajo, sin embargo, este inhibidor será comercializado a un costo menor que el inhibidor comercial que existe actualmente, se encontró que el inhibidor tiene un comportamiento catódico.

De lo comentado anteriormente sobre una aplicación al enrique-

cimiento académico se hicieron estudios de órdenes de reacción electroquímica orientados a una simulación de ambientes geotérmicos por eso se utilizaron soluciones de NaCl a diferentes temperaturas y concentraciones obteniéndose un orden de reacción electroquímica catódico de 1, un orden de reacción electroquímica anódico de 2 en base a los cuales se puede proponer un mecanismo para explicar como ocurre el proceso de corrosión. Estudios posteriores en los que se agreguen otros tipos de componentes como sílice podríamos llegar a simular el comportamiento de la salmuera geotérmica como medio corrosivo de aceros y utilizando la gran cantidad de datos de análisis que se realizan al vapor y aguas separadas en los distintos campos geotérmicos del país, de tal manera que podríamos predecir el grado de corrosión en los aceros utilizados en esta área del sector eléctrico.

CONCLUSIONES.

Las conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

1.- Para mejores resultados en cualquiera de los ajustes computarizados mencionados en este trabajo es necesario un amplio conocimiento del comportamiento electroquímico del sistema en estudio así como la versatilidad en el uso de cada programa.

2.- El valor del error de ajuste obtenido en los distintos programas no representa un parámetro de comparación de la efectividad de cada uno de ellos.

3.- Se recomienda para la evaluación de parámetros cinéticos de corrosión a partir de datos de polarización electroquímica el programa VICOR (PACINEL).

4.- Se logró disminuir el costo del inhibidor en 30% alcanzándose un mayor grado de protección.

5.- El inhibidor se recomienda para operaciones de decapado ácido realizados en el sector eléctrico e industrial.

6.- El orden de reacción anódico que representa el efecto de los cloruros sobre la velocidad de corrosión de aceros de uso geotérmico concuerdan con el reportado a temperatura de 40 C en (12).

RESUMEN.

Los objetivos de este trabajo fueron alcanzados, se logró aclarar las dudas existentes sobre el manejo de datos de polarización electroquímica para la evaluación de parámetros cinéticos de corrosión mediante ajustes computarizados.

Se dan ejemplos de como aprovechar este tipo de experimentación para reforzar el campo teórico y aplicaciones para resolver problemas de corrosión dando soluciones de ingeniería adecuadas considero que queda mucho por hacer en el campo de la corrosión en México.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ramón Ayala O., Tesis profesional, Ciencias Químicas UAG
1987
- 2.- Gardiner, V.C.
rates and mechanisms of chemical reactions, chapter 7,
W.A. Benjamin, 1969
- 3.- Stern, M and Geary, A.L.
J. electrochem Society., 104, 56 (1957).
- 4.- Danielson M.J.
Application of linear polarization techniques to the
measurements of corrosion rate in simulated geothermal
brines, geothermal scaling and corrosion, ASTM STP 717.
L.A. Casper and T.R. Pinchback, Eds., American society for
testing and materials, 1980, pp. 41 - 56.
- 5.- Kumkun Srivasta, Studies on plant materials as corrosion
inhibitors, 1981, Vol. 16, No. 4, Br. corrosion journal.
- 6.- V. Feliu, S. Feliu, corrosion, Vol. 42, No. 3 1986.
- 7.- J. Avila y J. Genesca, corrosión metálica, ICYT, vol. 10,
No. 137, México.
- 8.- Standard reference method for making potentiostatic and
potentiodynamic anodic polarization measurements.
American society for testing materials, method G5-72.

- 9.- Uhling, H., corrosion and corrosion control, 1971, p. 256
(New York, Jhon Wiley and sons).
- 10.- S. M. Gerchakov, L. R. Udey, F. Mansfeld, corrosion vol. 37,
No. 12, p. 696, 1981.
- 11.- H. O. Greene, . M. Ghandi, materials performace, vol. 21, No.
7, p. 34, 1982.
- 12.- Benjamín Valdez Salas. Tesis profesional, Ciencias
Ciencias Químicas, U. A. G., 1987.

APENDICE 1.

AJUSTE COMPUTARIZADO VICOR (PACINEL).

```

10 REM ***** PROGRAMA FACINEL *****
20 REM
30 REM ESTE PROGRAMA ES UNA MODIFICACION DEL PROGRAMA VICOR DE SEBASTIAN
40 REM FELIU (CENTRO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS DE MADRID, ESPANA),
50 REM TALES MODIFICACIONES CONSTEN EN LO SIGUIENTE:
60 REM 1) - CREACION DE ARCHIVOS PARA GUARDAR DATOS DE POTENCIAL Y
70 REM CORRIENTE, OBTENIDOS DE PRUEBAS DE POLARIZACION LINEAL.
80 REM 2) - CALCULO DE VELOCIDAD DE REACCION EN ACEROS.
90 REM 3) - CALCULO DE LOS FACTORES DE SIMETRIA ALFA Y BETA.
100 REM 4) - MENU DE SELECCION
110 REM ELABORACION:
120 REM FRANCISCO ATILANO QUINTERO HEREDIA, LAB. ELECTROQUIMICA U.A.M.
130 REM I+D BENJAMIN VALDEZ - LAS LAB. ELECTROQUIMICA IIE-LAB. EN U.A.G.
140 REM INSTITUTO DE CIENCIAS EXACTAS Y TERRESTRES IS-SEPTIEMBRE-1988
150 REM TESIS PROFESIONAL: FRANCISCO ATILANO QUINTERO HEREDIA
160 REM *****
170 DIM Y(40,2),P(40,2),A(2),K(2),BR(2)
180 CLS
190 REM *****
200 PRINT TAB(18);"M E N U" :PRINT
210 PRINT TAB(10);"1) - DESEA CREAR UN NUEVO ARCHIVO." :PRINT
220 PRINT TAB(10);"2) - YA EXISTE EL ARCHIVO A PROCESAR." :PRINT
230 PRINT TAB(10);"3) - DESEA SALIR DEL PROGRAMA." :PRINT:PRINT
240 PRINT TAB(10);"SELECCIONE SU OPCION POR NUMERO." :INPUT Q
250 ON Q GOTO 260,300,1990
260 INPUT "NUMERO DE PUNTOS = " :N
270 REM ***** ENTRADA DE DATOS *****
280 PRINT "DE EL PRIMER POTENCIAL DE POLARIZACION(1) "
290 PRINT "EL MAS NEGATIVO O EL MENOS POSITIVO): " :INPUT E1
300 FOR J=1 TO N
310 PRINT "PUNTO " ;J;"(CORRIENTE) "
320 INPUT Y(J,1)
330 NEXT J
340 PRINT:PRINT:INPUT "INCREMENTO: " :IES:PRINT
350 INPUT "DESEA ARCHIVAR SUS DATOS SI/NO? " :Y#
360 IF Y#="SI" THEN 390
370 INPUT "DESEA CORRER LOS DATOS ACTUALES SI/NO? " :Y#
380 IF Y#="SI" THEN 500
390 GOTO 190
400 REM ***** CREACION DE ARCHIVOS *****
410 INPUT "DE EL NUMERO PARA SU ARCHIVO: " :ARCS
420 OPEN "ARCHIVO" FOR APPEND AS #1
430 WRITE #1, ARCS
440 CLOSE #1
450 OPEN ARCS AS #1 :LEN=40
460 FIELD #1, 10 AS E1#,10 AS Y#,4 AS IES#,4 AS N#
470 LIST #1;MK(1);E1
480 LIST #1;MK(1);IES
490 LIST #1;MK(1);N
500 FOR I=1 TO N
510 LIST Y#;MK(I);Y(J,1)
520 NEXT J
530 NEXT I
540 CLOSE #1
550 INPUT "DESEA CREAR OTRO ARCHIVO SI/NO? " :Y#
560 IF Y#="SI" THEN 390
570 INPUT "DESEA CORRER SUS DATOS SI/NO? " :Y#
580 IF Y#="SI" THEN 340

```

```

590 GOTO 100
600 REM*****FABRIF: ARCHIVO*****
610 CLS:PRINT TAB(8);"ARCHIVOS EXISTENTES":PRINT:PRINT
620 OPEN "1",1,"ARCHIVO"
630 WHILE NOT EOF(1)
640 LINE INPUT #1,DE
650 PRINT TAB(10);DE
660 WEND
670 CLOSE #1
680 INPUT "DE EL NOMBRE DE SU ARCHIVO A PROCESAR: ";AROS
690 OPEN AROS AS #1 LEN=40
700 FIELD #1, 10 AS E1$,10 AS Y3$,4 AS EE$,2 AS N$:
710 GET #1
720 H=CVI(N$)
730 PRINT N
740 FOR J=1 TO N
750 GET #1,J
760 Y(J,1)=CVI(Y3$)
770 PRINT Y(J,1)
780 NEXT J
790 E1=CVI(E1$)
800 EE=CVI(EE$)
810 PRINT E1$;EE:N
820 CLOSE #1
830 REM*****CALCULO DE LA FUNCION DE WEICHTINSER
840 PRINT TAB(15);"CUAL FUNCION WEICHTINS DESEA USAR":PRINT
850 PRINT TAB(20);"1=CONSTANTE"
860 PRINT TAB(20);"2=INVERSAMENTE PROPORCIONAL A LA CORRIENTE"
870 PRINT:INPUT"SELECCIONE 1 O 2: ";WF
880 FOR J=1 TO N
890 IF Y(J,1)<>0 THEN P(J,1)=1/Y(J,1)
900 IF WF=1 OR Y(J,1)=0 THEN P(J,1)=1
910 P(J,1)=P(J,1)*P(J,1)
920 NEXT J
930 REM*****INVERSION DE LA SECUENCIA DE DATOS**
940 FOR J=1 TO N
950 Y(J,2)=-Y(N+1-J,1)
960 P(J,2)=-P(N+1-J,1)
970 NEXT J
980 REM*****CALCULO DE LA ECUACION DE RECURRENCIA**
990 FOR L=1 TO 2
1000 M1=0
1010 M2=0
1020 M3=0
1030 V1=0
1040 V2=0
1050 FOR J=3 TO N
1060 M1=M1+Y(J-1,L)*Y(J-1,L)*P(J,L)
1070 M2=M2+Y(J-2,L)*Y(J-2,L)*P(J,L)
1080 M3=M3+Y(J-1,L)*Y(J-2,L)*P(J,L)
1090 V1=V1+Y(J,L)*Y(J-1,L)*P(J,L)
1100 V2=V2+Y(J,L)*Y(J-2,L)*P(J,L)
1110 NEXT J
1120 H1=(M2*V1-M3*V2)/(M1*M2-M3*M3)
1130 H2=(M1*V2-M2*V1)/(M1*M2-M3*M3)
1140 REM*****CALCULO DE LOS VALORES DE EIGEN**
1150 F=H1*H1-1/4
1160 IF F<0 GOTO 1200
1170 F=F
1180 B=50*(F)
1190 B=B/4

```



```

1730 OPEN NOM# FOR OUTPUT AS #1
1800 PRINT #1,TAB(10):"DATOS OBTENIDOS MEDIANTE LA TECNICA DE POLARIZACION"
1810 INPUT "CONCENTRACION DE NaCl DE LA PRUEBA: ";C:PRINT #1,
1820 PRINT #1,TAB(15):"CONCENTRACION: ";C:"mg/l":PRINT #1,
1830 PRINT #1,TAB(15):"TEMPERATURA: ";TK:"K"
1840 PRINT #1,TAB(15):"RESULTADOS USANDO LA FUNCION WEIGHTING: ";WF
1850 PRINT #1,TAB(15):"PENDIENTE ANODICA EA: ";A(1,1):PRINT #1,
1860 PRINT #1,TAB(15):"PENDIENTE CATODICA EC: ";A(2,1):PRINT #1,
1870 PRINT #1,TAB(5):"CORRIENTE DE INTERCAMBIO: ";I(1):PRINT #1,
1880 PRINT #1,TAB(5):"VELOCIDAD DE CORROSION VC: ";VC:"mm/ano"
1890 PRINT #1,TAB(5):"COEFICIENTE SETA SE: ";SE:PRINT #1,
1900 PRINT #1,TAB(5):"COEFICIENTE ALFA AL: ";AL:PRINT #1,
1910 PRINT #1,TAB(5):"NUMERO DE ELECTRONES NE: ";NE:PRINT #1,
1920 PRINT #1,TAB(5):"ERRORES DE AJUSTE: ";SGR(1)/N:PRINT #1,
1930 CLOSE #1
1940 RETURN
1950 GOSUB 100
1960 COLOR 0,7,10
1970 LOCATE 11,30
1980 PRINT"***** SESION TERMINADA *****"
1990 LOCATE 12,30
2000 PRINT"***** HASTA LUEGO *****"
2010 COLOR 7,0,0
2020 END

```

APENDICE 2.

AJUSTE COMPUTARIZADO BETACRUNCH (CORBET).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA


```

10 COLOR 1,7,7
20 REM.....
30 REM ADJUSTE COMPUTARIZADO CORREL. PARA REALIZAR CALCULOS DE LOS PARAMETROS
40 REM DE LOS MECANISMOS DE CORROSION. ADAPTACION DEL PROGRAMA METACRUNCH DE
50 REM M.D. BRENE Y R.H. DABINI.
60 REM DEPARTAMENTO DE ELECTROQUIMICA I.C.E.T. D.A.S. 20-ENE-1989
70 REM MARIA ENRIQUETA DE LOS ANGELES VALCARMEL FOMOSO.
80 REM MARIA DEL ROSARIO IVARRA REAL. BENJAMIN VALDEZ SALAS.
90 REM TESIS PROFESIONAL: FRANCISCO QUINTERO HEREDIA.
100 REM..... C O R R E T .....
110 DEF FN A(X)=INT (X*100+.5)/100;L=LOG(10)
120 DIM R(20),DC(30),I(3,4),P(30),IA(30),I2(30),P2(30),I1(30)
130 CLS:PRINT:PRINT TAB(18):"OPCIONES":PRINT
140 PRINT TAB(0):"1.- No se tienen ni se desean guardar los datos.":PRINT
150 PRINT TAB(0):"2.- No se tienen y se desean guardar los datos.":PRINT
160 PRINT TAB(0):"3.- Se tienen guardados los datos.":PRINT
170 COLOR 7,0,0
180 INPUT " SELECCIONE UNA Opcion POR NUMERO " :I1;
190 ON I1 GOTO 420,360,200
200 INPUT " NOMBRE DEL ARCHIVO " :IN;
210 OPEN "I",I,IN
220 INPUT #1,N:INPUT #1,EC
230 INPUT "DEBERIA CAMBIAR EL POTENCIAL DE CORROSION SI/NO " :Y1;
240 IF Y1<>"SI" THEN 260
250 INPUT " DE EL NUEVO POTENCIAL DE CORROSION: " :E1;
260 FOR K=1 TO N:PRINT " (E.1)=";
270 INPUT #1,E,IA(K)
280 PRINT #1,"(I.1)";INPUT " SE QUEDA EL DATO SI/NO: " :Y1;
290 IF Y1<>"SI" GOTO 320
300 I2=I2+(I1-I2)*IA(K);P2(K)=E
310 I2=I2*(IA(K);P2(K)=E
320 P(K)=E-EC
330 NEXT K
340 N=I2
350 GOTO 490
360 INPUT " NOMBRE DEL ARCHIVO " :IN;
370 OPEN "O",I,IN
380 INPUT " DATOS (máximo 3 pts.) " :IN; PRINT #1,N
390 INPUT " POTENCIAL DE CORROSION " :EC; PRINT #1,EC
400 FOR K=1 TO N :INPUT " (E.1)=" :E,IA(K);PRINT #1,E,IA(K);P(K)=E-EC; NEXT K
410 GOTO 490
420 CLS:INPUT " No. DATOS(MÚLTIPLOS DE 3) = " :IN;INPUT " POTENCIAL DE CORROSION " :EC;
430 FOR K=1 TO IN:INPUT " (E.1)=" :E,IA(K);P(K)=E-EC; NEXT K
440 GOTO 470
450 REM FOR K=1 TO N
460 REM PRINT IA(K);E
470 REM P(K)=E-EC
480 REM NEXT K
490 V(1)=200;V(2)=200;V(3)=200;REM PRIMERA SUPOSICION DE R.C.D.A. IC
500 GOSUB 560: REM CALCULAR DERIVADAS, DIFERENCIALES, CHECAR CONVERGENCIA
510 GOSUB 760: REM FORMAR 3 GRUPOS DE ECUACIONES SIMULTANEAS Y CALCULA LOS COEFICIENTES
520 GOSUB 810: REM RESOLVER ECUACIONES SIMULTANEAS Y DETERMINAR FACTORES DE CORRECCION
530 C=0: FOR I=1 TO 3
540 IF ABS (CF(I)) <.001 THEN C=C+1
550 REM LAS SIGUIENTES DOS LINEAS DAN FACTORES DE CORRECCION
560 IF CF(I) <0 AND -CF(I) > V(I)/2 THEN CF(I)= -V(I)/2
570 IF CF(I) >0 AND CF(I) > V(I)+2 THEN CF(I)= V(I)
580 REM

```

```

590 IF V(1) > 1000000! THEN G50: REN ESTA EL PROGRAMA DIVERGIENDO?
600 NEXT I
610 IF C=3 THEN G40:REN CHEQUE PARA CONVERGENCIA
620 GOTO 500:REN ENPEZAR CON NUEVOS DC,DA,LC VALORES
630 REN IMPRIMA LAS SIGUIENTES RUTINAS
640 PRINT :PRINT "DC=";FN A(V(1));PRINT "DA=";FNA(V(2));PRINT "ICORR=";FN A(V(3))
:PRINT "AV,DEV,%" ;FN A(FD*100/A);"%";END
650 PRINT DIRF(7); CHR(7);"PROGRAMA DIVERGIENDO--->CHEQUE DATOS!";END
660 C=0:FD=0
670 FOR I=1 TO N:SB=SGN(R(I)):P=P(I)
680 D(1,I)=SB*V(3)*P*LC*(10-1-P/V(1))/V(1)2
690 D(2,I)=SB*V(3)*P*LC*(10-1-P/V(2))/V(2)2
700 D(3,I)=SB*(10-1-P/V(1)-10-1-P/V(2))
710 R(I)=SB*V(3)*(10-1-P/V(1)-10-1-P/V(2))-I*(I)
720 IF ABS(R(I))<.3 THEN C=C+1
730 FD=FD+ABS(R(I))/I*(I)
740 NEXT I:IF C=N THEN G40:REN CHEQUE PARA CONVERGENCIA
750 RETURN:REN
760 C=N/3: FOR I=1 TO 3:FOR J=1 TO 3
770 E=I+C-1:C=F:I=C:S1=0:S2=0
780 FOR J=E TO F:S1=S1+D(I,J):S2=S2+R(J):NEXT J
790 H(1,I)=S1:H(1,4)=-S2
800 NEXT I,K:RETURN:REN
810 D=M(1,1)*M(2,2)*M(3,3)-M(3,2)*M(2,3)-M(1,2)*M(2,1)*M(3,3)-M(3,1)*M(2,3)+
M(1,3)*M(2,1)*M(3,2)-M(3,1)*M(2,2)
820 CF(1)=M(1,4)*M(2,2)+M(3,3)-M(3,2)*M(2,3)-M(1,2)*M(2,4)*M(3,3)-M(3,4)*M(2,
3)+M(1,3)*M(2,4)*M(3,2)-M(3,4)*M(2,2))/D
830 CF(2)=M(1,1)*M(2,4)*M(3,3)-M(3,4)*M(2,3)-M(1,4)*M(2,1)*M(3,3)-M(3,1)*M(2,
3)+M(1,3)*M(2,1)*M(3,4)-M(3,1)*M(2,4))/D
840 CF(3)=M(1,1)*M(2,2)*M(3,4)-M(3,2)*M(2,4)-M(1,2)*M(2,1)*M(3,4)-M(3,1)*M(2,
4)+M(1,4)*M(2,1)*M(3,2)-M(3,1)*M(2,2))/D :RETURN

```

APENDICE 3.
AJUSTE COMPUTARIZADO CORFIT.

```

10  REM *****
20  REM LABORATORIO DE ELECTRODINAMICA IFF-EPFRAN PRIETO, ICET-UNQ.
30  REM PROGRAMA PARA REALIZAR LOS CALCULOS DE CINETICA Y VELOCIDAD DE
40  REM CORROSION EN ACEROS AL CARBON Y CUALQUIER OTRO METAL CON LIBERAS
50  REM CORROSIONES, A PARTIR DE MEDICIONES ELECTRODINAMICAS DE POLARIZA-
60  REM CION LINEAL.  PROPIEDADES LABORATORIO ELECTRODINAMICA I.C.E.T-UNQ.
70  REM INPLEMENTACION EN 02-1501 MARIA BARRONETA DE LUE A. VALCARCEL F.
80  REM MARIA DEL ROSARIO TABERA REAL - BENJAMIN VALDEZ SALAS.  6-02-07
90  REM TESTS PROFESSIONAL: FRANCISCO ALIAGA GUINERO HEREDIA.
100 REM *****PROF111*****
110 CLS
120 DEF FNA(X)=INT(X*100)/100
130 DATA 1.ELECTRODINAMICA
140 DIM A(60),B(160),C(60),D(60),E(60),F(60),G(60),H(60),I(60),J(60),K(60),L(60),M(60),N(60),O(60),P(60),Q(60),R(60),S(60),T(60),U(60),V(60),W(60),X(60),Y(60),Z(60)
150 DIM H2(7),B2(3),D2(3),E2(3),F2(3),G2(4),H2(4),I2(4),J2(4),K2(4),L2(4),M2(4),N2(4),O2(4),P2(4),Q2(4),R2(4),S2(4),T2(4),U2(4),V2(4),W2(4),X2(4),Y2(4),Z2(4)
160 DIM D9(4)
170 PRINT TAB(70); " O P C I O N E S !!!"
180 PRINT:PRINT TAB(12); "1.- NO SE TIENEN. NI SE DESEAN GUARDAR LOS DATOS."
190 PRINT:PRINT TAB(12); "2.- NO SE TIENEN Y SE DESEAN GUARDAR LOS DATOS."
200 PRINT:PRINT TAB(12); "3.- SE TIENEN GUARDADOS LOS DATOS."
210 PRINT:PRINT:PRINT "SELECCIONE UNA OPCION ";T1%
220 GOTO 200
230 CLS:PRINT "GOTO 200,250,280"
240 PRINT "CARGAR DATOS (NOMBRE 3) ";INPUT C2%;GOTO 310
250 INPUT "INDICAR DEL ARCHIVO ";I1
260 OPEN "0";I1
270 INPUT "CARGAR DATOS (NOMBRE 3) ";C2%;PRINT #1,C2%;GOTO 310
280 INPUT "INDICAR DEL ARCHIVO ";I1
290 OPEN "1";I1
300 INPUT #1,C2%;PRINT "DATOS ";C2%
310 GOTO 200
320 A=LOR(10)D9-1.57775E+57
330 G/(1)="$ POLARIZACION ";A7F(2)="$ CORRIENTE "
340 B/(1)="$ R0=" ";B6F(2)="$ DC=" ";B6F(3)="$ RP="
350 B/(4)="$ Icorr=" ";I8F(5)="$ Vel.corr=" ";B7F(1)="$ mV="
360 B7F(2)="$ mV";B7F(3)="$ mV/mA";B7F(4)="$ micrOh/cm2";B7F(5)="$ mm/ano"
370 B9F(1)="$ "I0B1(2)="$ "I0B1(3)="$ "I0B1(4)="$ "I0B1(5)="$ "
380 READ C1,C2,C3,C4
390 PRINT C1,C2,C3,C4
400 C8="I0";C7="E0";E7="I0";D2=0
410 IF C2=C3 THEN I0=C4
420 PRINT " EL ERROR DE PUNTOS EXCEDE LA DIMENSION "
430 PRINT " DE LOS ANGELOS O ES MENOR QUE 3"
440 GOTO 200
450 IF C2=C3 THEN I0=C4
460 GOTO 420
470 IF C1="1" THEN I0=C4
480 PRINT " NO EXISTE LA LETRA I EN LA COLUMNA 1"
490 GOTO 200
500 FOR I=1 TO C2
510 A(I)=D9:DO:ADOS=DO
520 NEXT I%
530 J=C2
540 C5=0:INQ=0
550 GOTO 590
560 INPUT "POTENCIAL DE CORROSION ";E:GOTO 590
570 INPUT "POTENCIAL DE CORROSION ";E:PRINT #1,E:GOTO 590
580 PRINT "POTENCIAL DE CORROSION ";INPUT #1,E:PRINT E
590 GOTO 500
600 DIM I1%:GOTO 610,660,720

```

```

810 FOR J12=1 TO 6 STEP 2
820 A2=A2*(K1+1) IF C22<=0% THEN 770
830 PRINT " (E.12) " ; INT( A2*(J12) ) ; A2*(J12+1) ; A2*(J12)=A2*(J12)-E
840 NEXT J12
850 GOTO 770
860 FOR J12=1 TO 6 STEP 2
870 A2=A2*(K1+1) IF C22<=0% THEN 770
880 PRINT " (E.12) " ; INT( A2*(J12) ) ; A2*(J12+1)
890 REM PRINT " (E.12) " ; INT( A2*(J12) ) ; A2*(J12+1) ; A2*(J12)=A2*(J12)-E
900 NEXT J12
910 GOTO 770
920 FOR J12=1 TO 6 STEP 2
930 A2=A2*(K1+1) IF C22<=0% THEN 770
940 PRINT " (E.12) " ; INT( A2*(J12) ) ; A2*(J12+1)
950 PRINT " (E.12) " ; INT( A2*(J12) ) ; A2*(J12+1)
960 NEXT J12
970 FOR K2=1 TO 3
980 C2=C2*(K2+1)
990 IF C2<=0% THEN 930
800 A0=C2*(K2)=A2*(K2)-11*(C2)*1
810 IF C2<=0% THEN 920
820 C0=A0*(C2)
830 A1=C2*(K2)=A2*(K2)
840 C2=C2
850 IF C2<=0% THEN 860
860 C2=A1*(C2)
870 IF A0*(C2) < A1*(C2) < 0 THEN 810
880 PRINT " EL PUNTO " ; C2 ; " VA SER EXCLUIDO POR QUE NO SE ACEPTA CERO "
890 C2=C2*(K2)-11*(C2)*1
900 IF C2<=0% THEN 920
910 NEXT K2
920 IF C2<=0% THEN 870
930 IF C2<=0% THEN 860
940 IF C2<=0% THEN 960
950 C2=C2
960 FOR K2=1 TO C2
970 IF A0*(K2) < 0 THEN 990
980 GOTO 1010
990 IF A1*(K2) < 0 THEN 1010
1000 GOTO 980
1010 IF K2=1 THEN 1040
1020 IF A0*(K2) < A1*(K2)-1 THEN 1040
1030 IF A1*(K2) > A1*(K2)-1 THEN 1040
1040 NEXT K2
1050 REM ***** MUESTRA LOS DATOS GUARDADOS EN UN ARCHIVO *****
1060 CLS
1070 PRINT " POLARIZACION (mV)                                CORRIENTE (microamperes) "
1080 FOR K12=1 TO C2-1
1090 FOR K2=K12+1 TO C2
1100 IF A0*(K12)=A0*(K2) THEN 1120
1110 GOTO 1140
1120 X1=A0*(K12) ; Y1=A0*(A1*(K12))
1130 A0*(K12)=A0*(K2) ; A1*(K12)=A0*(A1*(K2)) ; A0*(K2)=X1 ; A1*(K2)=Y1
1140 NEXT K2
1150 NEXT K12
1160 FOR K2=1 TO C2
1170 PRINT " (E.0000) " ; A1*(K2)
1180 IF K2 > 2 GOTO 1200
1190 PRINT " (E.0000) " ; PRINT " (E.0000) " ; PRINT " (E.0000) "
1200 A1*(K2)=SGN(A0*(K2)) * ABS(A1*(K2))
1210 NEXT K2
1220 IF C2=0 GOTO 1250
1230 PRINT " SE ENCONTRÓ UN ERROR. SE TERMINA ESTE TRABAJO "
1240 GOTO 2320
1250 FOR K2=1 TO C2
1260 A0*(K2)=A0*(K2) ; A1*(K2)=A1*(K2) ; A2*(K2)=A2*(K2)

```

```

1270 GOTO 1250
1280 AB(1)=A1/B1(2)+A1/AB(3)+.01/12-0
1290 FOR K2=1 TO C2
1300 A2(K2)=A0(K2)+A0(3)
1310 IF A2(K2)=0 THEN A2(K2)=1*-20
1320 GOSUB 2360
1330 IF G4<0 THEN 1350
1340 GOTO 2330
1350 D7=.5*(D7-1/D4)
1360 IF ABS(A2(K2))<1E-12 THEN D7=A2(K2)
1370 IF D7<0 THEN 1390
1380 GOTO 2330
1390 H1=(EXP(A2(K2))-EXP(-A2(K2)))/(EXP(A2(K2))+EXP(-A2(K2)))
1400 IF H1<0 THEN 1420
1410 GOTO 2330
1420 IF A2(K2)>0 THEN 1440
1430 GOTO 2330
1440 A3(K2,3)=A2(K2)/H1-1/AB(3)
1450 A4(K2)=-(A4(1))+AB(2)+A0(K2)+A4(K2)+A4(K2)+1.00*(K2)/D9
1460 NEXT K2
1470 FOR D4%=1 TO 3
1480 FOR D5%=1 TO 3
1490 B(D4%,D5%)=0
1500 FOR K2=1 TO C2
1510 B(D4%,D5%)=B(D4%,D5%)+A3(K2,D4%)+A3(K2,D5%)
1520 NEXT K2
1530 NEXT D5%
1540 NEXT D4%
1550 D1=0
1560 GOSUB 2360
1570 FOR D4%=1 TO 3
1580 FOR D5%=1 TO 3
1590 B(D4%,D5%)=B(D4%,D5%)
1600 NEXT D5%
1610 NEXT D4%
1620 B1(1)=B1(2)+B1(3)+0
1630 FOR K2=1 TO C2
1640 B1(1)=B1(1)+A4(K2)
1650 B1(2)=B1(2)+A4(K2)+A0(K2)
1660 B1(3)=B1(3)+A4(K2)+A3(K2,3)
1670 NEXT K2
1680 FOR D4%=1 TO 3
1690 B2(D4%)=0
1700 FOR D5%=1 TO 3
1710 B2(D4%,D5%)=B2(D4%,D5%)+B1(D5%)
1720 NEXT D5%
1730 NEXT D4%
1740 D5=ABS(B2(1))
1750 FOR D4%=2 TO 3
1760 D7=ABS(B2(D4%))
1770 IF D7<D5 THEN 1800
1780 D5=D7
1790 NEXT D4%
1800 FOR D4%=1 TO 3
1810 A4(D4%)=B2(D4%)+B2(D4%)
1820 NEXT D4%
1830 I2=I2+1
1840 IF I2<C02 THEN 2310
1850 IF D5<.000001 THEN 1270
1860 E7(2)=1/AB(3)+AB(2)
1870 E7(4)=.5*(EXP(A0(1)))/AB(3)+E7(3)+1000/1A*EXP(AB(1))
1880 D3(3)=E7(3)+SOR(B0(1,1))
1890 D3(4)=E7(4)+SOR(B0(1,1))+(-2*B0(1,3)+B0(3,3)/AB(3))/AB(3)
1900 D3(1)=E7(1)+2*SQR(B0(2,2)+B0(2,3)+B0(3,2)+B0(3,3))
1910 D3(2)=E7(2)+2*SQR(B0(2,2)+B0(2,3)+B0(3,2)+B0(3,3))
1920 D3C=D3*3+D7-0

```

```

1930 FOR I%=1 TO 50
1940 E=0
1950 FOR I2%=1 TO 3
1960 E=E/(A2*(10%+I2%)+B2*(17%))
1970 NEXT I2%
1980 D7=D7*(.64*(10%)+E)*.3
1990 E=E*(1.16)
2000 E=D7*(D7/D92)
2010 FOR I3%=1 TO 4
2020 D4*(17%)+E=D3*(17%)
2030 NEXT I3%
2040 FOR E1%=1 TO 4
2050 PRINT
2060 E7=(E1%)+E6*(E7*(E1%)) + D4*(E1%)+E6*(D4*(E1%))
2070 PRINT
2080 PRINT D4*(E1%)+E7*(E1%)+E7*(E1%)+E7*(E1%)+E6*(E1%)
2090 NEXT E1%
2100 R1=STR$(.0116154+E7*(4)) + R0F+STR$(.0116154+D4*(4))
2110 PRINT D6*(5) + "JRTF:" + "IROF+R7F(5)+D6F(5)
2120 INPUT " QUIERE IMPRIMIR SI/NO "I#F
2130 IF I#<"S" THEN 2300
2140 INPUT " DE NOMBRE DE SU ARCHIVO DE RESULTADOS "I#F
2150 OPEN "D",I,2
2160 REM ***** ARCHIVO PARA RESULTADOS *****
2170 PRINT B1,"!!!!!!!!!!!!!! RESULTADOS DE AJUSTE ROSQUETA !!!!!!!!!!!!!!!"
2180 PRINT B1
2190 R1=STR$(E7*(1)) + R0F+STR$(E7*(2)) + R3F+STR$(E7*(3)) + R4F+STR$(E7*(4))
2200 D6=STR$(D4*(1)) + R6F+STR$(D4*(2)) + R7F+STR$(D4*(3)) + R8F+STR$(D4*(4))
2210 PRINT B1,D6*(2)+R2F+"+"+R6F+D7F*(2)+D6F*(2)
2220 PRINT B1
2230 PRINT B1,D6*(3)+R3F+"+"+R7F+D7F*(3)+D6F*(3)
2240 PRINT B1
2250 PRINT B1,D6*(4)+R4F+"+"+R8F+D7F*(4)+D6F*(4)
2260 PRINT B1
2270 PRINT B1,D6*(5)+R5F+"+"+R9F+D7F*(5)+D6F*(5)
2280 PRINT B1
2290 PRINT B1,D6*(3)+R3F+"+"+R7F+D7F*(3)+D6F*(3)
2300 GOTO 2330
2310 PRINT " NO SE ENCONTRÓ SOLUCION DESPUES DE "I#C%" ITERACIONES"
2320 IF C%>8 THEN 300
2330 GOTO 3410
2340 E3%=3
2350 B1%=3
2360 D6%=-3
2370 H2(1)=H(1,1)+H2(2)+H(1,2)+H2(3)+H(1,3)+H2(4)+H(2,1)+H2(5)+H(2,2)
2380 H2(5)=H(2,3)+H2(2)+H(3,1)+H2(6)+H(3,2)+H2(7)+H(3,3)
2390 D5%=E3%+E6%+E3%+E7%+D5*(E6%)+D5%*E1%+E3%*E1
2400 IF D1<0 THEN E2=0
2410 D1=1
2420 GOTO 0
2430 FOR I2%=1 TO 50
2440 B7*(1%)+E1%
2450 NEXT I2%
2460 IF B6%<0 THEN 2480
2470 GOTO 2570
2480 E9%=B7%
2490 E4%=0
2500 FOR J2%=1 TO 50
2510 E5%=E4%
2520 FOR I3%=1 TO 50
2530 E3%+E6%+E3%+E7%+D5*(E5%)+E4%+E6%+E8%
2540 NEXT I3%
2550 E2%=E6%+E3%+E7%+D5*(E2%)+E4%+E6%+E8%
2560 FOR I3%=1 TO 50
2570 E3%=E2%+E6%+E3%+E7%+D5*(E3%)+E4%+E6%+E8%

```

```

2580 FOR J2=1 TO G2
2590 E9=0 : E5%=I2*F7% : E6%=E5%
2610 FOR J3=L2 TO G2
2620 IF E7=>ABS (I2 (E3%)) THEN 2640
2630 G5=I2 (E5%) : E7=ABS (G5) : F3%=J2 : E5%=E5%+E8%
2640 NEXT J3
2650 IF G5=0 THEN 3140
2660 D1=D1*E5 : N2=N2+LOG (ABS (D1)) / 2.693148 : G2=G2+N2 : D1=D1/2*N2%
2670 FOR J2=L2 TO G2
2680 H2 (E6%)=I2 (E6%) / G5 : E6%=E6%-E6%+E8%
2690 NEXT J2
2700 IF F3=0 THEN 2750
2710 E5%=I2
2720 FOR J2=1 TO F3%
2730 G5 (E5%)=G5 (E5%) / G5 : E5%=E5%+E8%
2740 NEXT J2
2750 IF I2=L2 THEN F4%=F3%
2760 NEXT I2
2770 IF F4=L2 THEN 2860
2780 IF F2=0 THEN 2890
2790 E4%=G7% (L2) : G7% (L2)=G7% (F4%) : G7% (F4%)=E4%
2800 E7%=F4%-E8%
2810 E4%=E6%*F4%-E8%
2820 FOR I2=1 TO G2
2830 E5%=E7%+I2 : E6%=E4%+I2 : G6=I2 (E5%) : I2 (E5%)=I2 (E6%) : I2 (E6%)=G6
2840 NEXT I2
2850 D1=-D1
2860 E7%=F4%-E8%
2870 FOR I2=1 TO G2
2880 F1%=E7% (I2) : G5=I2 (F1%)
2890 IF I2=L2 THEN 3030
2900 IF G5=0 THEN 3030
2910 E5%=L2 : E6%=I2
2920 FOR J2=1 TO G2
2930 IF J2=F3% THEN 2970
2940 G6=G5+I2 (E5%)
2950 H2 (E6%)=I2 (E6%) - G6
2960 IF ABS (H2 (E6%)) > ABS (G6+2E-12) THEN H2 (E6%)=0
2970 IF F2=0 THEN 3000
2980 IF J2=F3% THEN 3000
2990 G5 (E6%)=G5 (E6%) - G5 * G5 (E5%)
3000 E5%=E5%+E8%
3010 E6%=E6%+F8%
3020 NEXT J2
3030 NEXT I2
3040 NEXT L2
3050 IF F2=0 THEN 3170
3055 FOR L2=1 TO G2
3070 E5%=G7% (L2)
3080 E6%=L2
3090 FOR J2=1 TO F3%
3100 H2 (E6%)=G5 (E6%) : E5%=E5%+E8% : E6%=E6%+E8%
3110 NEXT J2
3120 NEXT L2
3130 GOTO 3170
3140 D1=0
3150 D3=3
3160 GOTO 3380
3170 IF G2=>=970 THEN 3190
3180 GOTO 3200
3190 IF G2<=1067 THEN 3240
3200 D3%=2166 * (G2%+.693147) / 2.30258 : N2%=G6 : G6=G6-N2% : D1=D1*10^G6
3210 IF F2=0 GOTO 3300
3220 PRINT "EL VALOR DE LA DETERMINANTE=" : D1 : " E " : N2%
3230 GOTO 3380
3240 D1=D1*2^G2%

```


3250 GOTO 3360
3260 W1=100
3270 W2=ABS(A2(K%))
3280 W3=02(K%)
3290 IF W1<W2 THEN 3350
3300 IF W2<W3 THEN 3350
3310 W9=W3
3320 GOTO 3360
3330 W9=W2
3340 GOTO 3360
3350 IF W1<W3 THEN W9=W1
3360 B4=EXP(W9)
3370 RETURN
3380 B(1,1)=H2(1): B(1,2)=H2(2): B(1,3)=H2(3): B(2,1)=H2(4): B(2,2)=H2(5)
3390 B(2,3)=H2(6): B(3,1)=H2(7): B(3,2)=H2(8): B(3,3)=H2(9)
3400 RETURN
3410 END