

3
zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ADAPTACION DE PAQUETES DE COMPUTADORA
(SOFTWARE) PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS
ELECTROQUIMICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A

MARTHA ELENA ALCANTARA GARDUÑO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1993



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.

INDICE

PAG.

1. OBJETIVOS	1
2. METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	
2.1 IMPORTANCIA DE LOS SISTEMAS DE COMPUTADORA PARA EL AREA ELECTROQUIMICA	5
2.2 ANTECEDENTES	8
2.3 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL	11
2.4 METODO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION	14
2.5 TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA	
2.5.1 METODO DE IMPEDANCIA	16
3. METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	
3.1 METODOS ALGEBRAICOS	21
3.2 OPTIMIZACION DIRECTA	23
3.3 EXPRESIONES LINEALIZADAS	24
3.4 PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR PARAMETROS DE CORROSION	25
3.5 COMPROBACION DE LOS METODOS	28
4. METODOS DE CALCULO PARA LAS PENDIENTES DE TAFEL Y LA VELOCIDAD DE CORROSION	29
4.1 METODO DE GREENE-GANDHI.	
4.1.1 ANTECEDENTES	31
4.2 METODO DE DAMBORENEA.	
4.2.1 ANTECEDENTES	35
4.2.2 PROGRAMA ICORR2	38
4.3 METODO DE FELIU-FELIU.	
4.3.1 ANTECEDENTES	41

INDICE

	PAG.
4.4 METODO DE ROCCHINI	45
4.4.1 ANTECEDENTES	45
4.4.2 METODO DE POLARIZACION LINEAL	46
4.4.3 METODO DE APROXIMACION MEDIA DE LA CURVA DE POLARIZACION	49
4.4.4 METODO GLOBAL	50
4.4.5 METODO DE DEFINICION OPERATIVA	51
4.4.6 METODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS	53
4.5 METODO DE MANSFELD	55
4.5.1 ANTECEDENTES DEL ANALISIS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION	56
4.5.2 METODO ANALITICO DE MANSFELD	57
4.6 METODO DE BANDY	
4.6.1 ANTECEDENTES	61
4.6.2 ANALISIS DEL METODO	63
5. SISTEMA CORRELE	71
6. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS	75
7. CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFIA	88

INDICE

	PAG.
APENDICES	
APENDICE A	
DIAGRAMAS DE FLUJO	92
APENDICE B	
MANUAL DE USUARIO DEL SISTEMA CORRELE	117
APENDICE C	
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	122

CAPITULO I

OBJETIVOS

CAPITULO I

OBJETIVOS

- Mostrar cuales son los métodos analíticos de análisis de datos electroquímicos.
- Realizar una revisión bibliográfica de los métodos numéricos más importantes que han sido usados para el análisis de datos electroquímicos.
- Analizar las bases matemáticas en las cuales se sustentan dichos métodos de análisis.
- Integrar en un solo sistema algunos de los métodos más comunes para obtener la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel (b_a y b_c), en base a los datos de polarización, densidad de corriente y potencial aplicado, obtenidos experimentalmente.
- Comparar los distintos métodos usados en el procesamiento de datos.
- Efectuar un análisis de los resultados obtenidos en cuanto a la exactitud de éstos.
- Implementar el sistema de cómputo a una microcomputadora compatible (computadora personal o PC), debido a su amplia disponibilidad en la mayoría de los centros de investigación.
- Desarrollar el sistema de cómputo en un lenguaje de alto nivel (PASCAL) por la amplia aceptación y facilidad de manejo que tiene tanto entre los usuarios de

computadoras.

- Ejemplificar los tipos de datos que deben proporcionarse al sistema para cada método, así como mostrar los resultados que se obtienen en cada caso.
- Recomendar cual es el método de cálculo más adecuado de acuerdo a la serie de datos de potencial (E) y corriente (I) proporcionada.

CAPITULO II

METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

CAPITULO II

METODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

2.1 IMPORTANCIA DE LA GENERACION DE SISTEMAS DE COMPUTADORA PARA EL AREA ELECTROQUIMICA

Debido a la importancia que han adquirido los estudios electroquímicos de la corrosión, se ha hecho imprescindible contar con una serie de programas para poder automatizar el procesamiento de los datos obtenidos experimentalmente. Dichos resultados pueden ser obtenidos tanto por métodos de corriente continua como por métodos de corriente alterna. Las metodologías para el procesamiento de los datos se encuentran reportadas en algunos casos, por lo que es necesaria su implantación a sistemas de cómputo disponibles.

En el presente trabajo de tesis se procede a revisar una serie de métodos para el análisis de datos electroquímicos, y a partir de estos, se estructura un sistema de cómputo con el cual pueden procesarse los datos que comúnmente son adquiridos en sistemas experimentales electroquímicos.

Se ha realizado una revisión bibliográfica, en la cual se encontró que los métodos usados para el análisis de datos experimentales han sido reportados desde hace mucho tiempo, presentando mejoras en cuanto al método de obtención y precisión de los resultados obtenidos, pero no se han estructurado hasta este momento en un solo sistema que contemple los cálculos que son comúnmente usados por el investigador de procesos electroquímicos.

Como se mencionó antes, al conjuntar a los métodos de solución en un solo sistema, se busca que el usuario pueda elegir entre distintos tipos de solución, que si bien dan los mismos resultados (pendientes de Tafel y velocidad de corrosión), varían en la forma en que se lleva a cabo el procesamiento de los datos experimentales. Esto es importante, debido a que en muchas

ocasiones una serie de datos puede dar un solución poco confiable por un método determinado, mientras que si se procesan los datos por otro método de cálculo distinto, puede aumentar la exactitud y confiabilidad de los resultados obtenidos.

Para que pueda conocerse la forma en que fue desarrollado el sistema de procesamiento de datos de corrosión electroquímica (CORRELE), se lleva a cabo un análisis de los métodos matemáticos utilizados en él. Además se realiza un análisis de tres métodos de solución adicionales que han sido propuestos por distintos investigadores.

De forma general, todos los métodos de solución se encuentran basados en la ecuación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica, y a partir de esta ecuación se realizan desarrollos matemáticos para poder encontrar los valores de las pendientes de Tafel. Algunos de estos métodos son iterativos, debido a lo cual se requieren realizar ajustes sobre los resultados intermedios del cálculo, con lo cual los tiempos de procesamiento tienden a ser mayores. En cambio, existen otros métodos de solución que pueden ser resueltos casi de forma inmediata, por lo cual su tiempo de procesamiento es relativamente breve.

Como se analizará mas adelante, existen métodos de solución gráficos que requieren en algunos casos del uso de nomogramas. En general, estos métodos tienden a ser poco confiables, ya que dependen en gran medida de la experiencia y habilidad de la persona que hace uso de ellos. Los métodos analíticos, en cambio, dan soluciones numéricas bastante exactas, de forma general, por lo cual se prefieren en muchas ocasiones.

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos, como las medidas de pérdida de peso o bien los análisis de solución por técnicas espectroscópicas, requieren de tiempos relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de

corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las Leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y tiempo, con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta confiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema de corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la adsorción y absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de sorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc.. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinética de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio.

Mientras las técnicas de corriente continua se han utilizado ampliamente en las mediciones de velocidad de corrosión, especialmente por lo que se refiere al método de Resistencia de Polarización, las técnicas de Impedancia Faradaica con corriente alterna han sido aplicadas sólo muy recientemente para este mismo propósito. Los trabajos de Epelboin¹ han estimulado el interés por las técnicas de impedancia para la determinación de la velocidad de corrosión por medida de la Resistencia de Polarización.

Existen técnicas de corriente continua y alterna que pueden utilizarse para determinar velocidades de corrosión, existiendo ventajas y desventajas en los métodos usados que son el método de extrapolación de Tafel, medida de resistencia de polarización y medida de la impedancia faradaica.

2.2 ANTECEDENTES.

Un metal en contacto con una solución capaz de oxidarlo, adquiere un potencial (potencial de corrosión en circuito abierto o potencial de reposo) E_{corr} , en el que la corriente anódica de disolución metálica (corriente o velocidad de corrosión), I_{corr} , iguala en magnitud a la corriente catódica de reducción del agente oxidante. Si se impone al metal un potencial E , distinto de E_{corr} , fluye entonces una corriente I , entre el metal y el contraelectrodo igual a la diferencia de las corrientes parciales anódicas y catódicas, que ahora son distintas.

A partir de la ecuación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica, y en el supuesto de que no existieran caídas óhmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración y, además de que el potencial de corrosión esté suficientemente desplazado de los potenciales reversibles de las reacciones anódica y catódica, se deduce la siguiente ecuación (ecuación de Wagner y Traud²) entre la corriente I , (que fluye entre el metal y el contraelectrodo) y el potencial E , (impuesto al metal):

$$I = I_{corr} \left[\exp \frac{2.303 (E - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2.303 (E - E_{corr})}{b_c} \right] \dots Ec. (1)$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel para las reacciones anódica y catódica, y E_{corr} es el potencial de corrosión de circuito abierto.

Únicamente para casos muy especiales la Ec. (1) puede resolverse algebraicamente para calcular los parámetros I_{corr} , b_a y b_c , a partir de una serie de medidas de I a varios potenciales, E , o polarizaciones $\Delta E = E - E_{corr}$. Desde hace mucho tiempo, para obviar este problema, se utilizan los métodos de "extrapolación" y de "polarización lineal", basados en admitir ciertas simplificaciones^{2,4}. De estos métodos el segundo es el más empleado en la actualidad.

El método de extrapolación de Tafel hace uso de las porciones

de la curva de polarización lo suficientemente alejadas del potencial de corrosión, para que uno de los términos exponenciales de la Ec. (1) sea despreciable frente al otro y pueda ignorarse. Si el primer exponencial es el dominante (polarizaciones positivas), tomando logaritmos, resulta la expresión de Tafel para el extremo anódico:

$$\log I = \log I_{\text{corr}} + \left[\frac{-(E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right]$$

A partir de ella se puede deducir la corriente de corrosión representando $\log I$ frente a E y determinando por extrapolación el punto de intersección al potencial de corrosión E_{corr} . De forma similar, puede utilizarse el extremo catódico de la curva de polarización.

Este método tiene el inconveniente de necesitar datos obtenidos en regiones lejanas de E_{corr} , a potenciales en los que es posible que existan caídas óhmicas y polarizaciones de concentración importantes, o aparezcan incluso reacciones electroquímicas secundarias. Además, la aplicación de notables polarizaciones anódicas puede producir cambios en la superficie del metal. Resulta difícil a menudo, obtener una región lineal suficientemente prolongada para una exacta extrapolación de Tafel.

El método de polarización lineal, fue el primero descrito por Stern y Geary⁴, y se deduce fácilmente a partir de la Ec. (1), teniendo en cuenta que ésta se vuelve lineal cuando $E \rightarrow 0$. La derivada de la corriente I respecto al potencial E en el punto $E = E_{\text{corr}}$ (o sea, $\Delta E = 0$) da:

$$\frac{dI}{dE} = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = -\frac{B}{R_p}$$

donde R_p es la llamada resistencia de polarización.

Por tanto, se puede escribir:

$$I_{\text{corr}} = -\frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = -\frac{B}{R_p} \quad \dots \text{Ec. (2)}$$

siendo B una función explícita de las pendientes de Tafel.

Una desventaja de este método, es que b_a y b_c deben estimarse, o medirse experimentalmente (generalmente con la aplicación de altas polarizaciones). Otro inconveniente de la técnica de polarización lineal se refiere al supuesto de linealidad, que se dará solamente con valores de ΔE muy cercanos a cero.

Para completar estos dos métodos, se han sugerido desde hace algunos años otros métodos que tienen la ventaja de no exigir un conocimiento previo de las pendientes de Tafel, ni la aplicación de polarizaciones muy distintas al potencial de corrosión. Estos métodos utilizan regiones de la curva de polarización que no tienen utilidad en la aplicación de los métodos de polarización lineal y de extrapolación, por lo que no requieren, aunque los aceptan, puntos situados en la región de polarización lineal, o en las regiones de Tafel. Con estos nuevos métodos, es posible, incluso, valorar los tres parámetros I_{corr} , b_a y b_c con medidas de polarización exclusivamente anódicas o catódicas, obtenidas en la región de no linealidad previa a la región de Tafel, para $|\Delta E| < 60$ mV.

En esencia, se trata de determinar que valores de I_{corr} , b_a y b_c hacen que la Ec. (1) reproduzca los datos experimentales lo más exactamente posible. Puesto que en la Ec. (1) existen tres parámetros desconocidos se necesitarán como mínimo tres valores de polarización (E,I) para su determinación. Las técnicas de cálculo corrientemente utilizadas incluyen métodos gráficos, métodos algebraicos y métodos numéricos. La disponibilidad actual de computadoras ha dado un nuevo enfoque al problema habiéndose desarrollado diferentes programas para la resolución de la Ec.(1).

Generalmente, la concordancia es buena entre los diversos métodos cuando los datos experimentales son de buena calidad, esto es, cuando la dispersión es baja y no existen factores que los aparten sensiblemente de la Ec. (1).

2.3 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión j_{corr} , en el potencial de corrosión, $E=E_{corr}$ (Fig. 1).

La velocidad de corrosión puede calcularse entonces mediante la relación siguiente:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 \cdot j_{corr} \cdot \text{P.E.} / d$$

donde mpy - milipulgadas por año

P.E. - peso equivalente de la especie que se corroe en gramos.

d - densidad en gramos/cm³

j_{corr} - densidad de corriente de corrosión en A/cm²

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log j/j_{corr} \quad \text{o} \quad \eta = b (\log j - \log j_{corr})$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = a + bx$. Luego, una representación gráfica de η frente a $\log j$ debe ser una línea recta de pendiente b y ordenada al origen a.

La pendiente de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η frente a $\log j$. Por lo general se expresan en unidades de mV/década (Fig. 1).

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga:

$$j = j_{corr} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \right]$$

para $\eta > 120$ mV se tiene

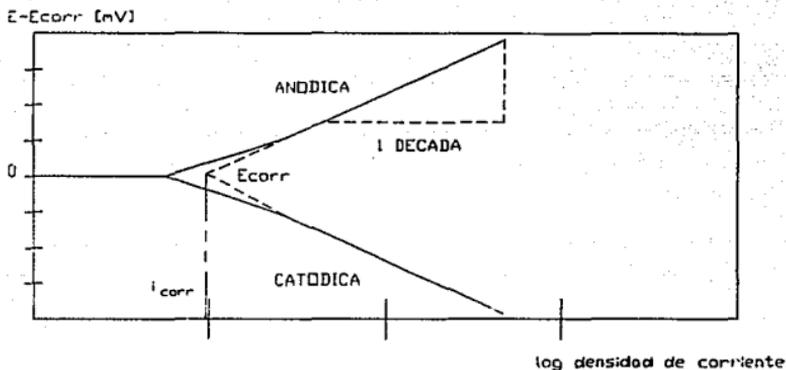


Fig. 1 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS PENDIENTES DE TAFEL

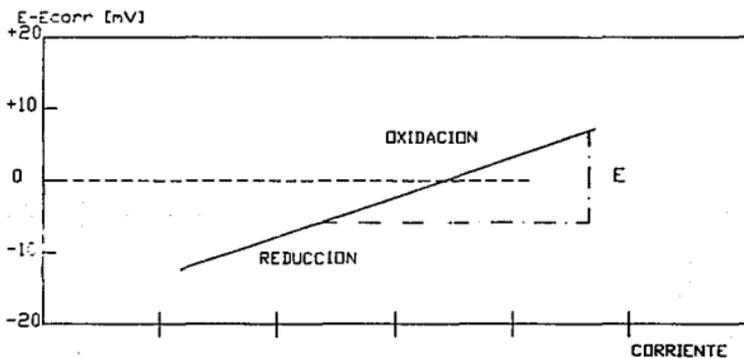


Fig. 2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION $R_p = E / i$

$$j = j_0 \exp \left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right)$$

$$\log j = \log j_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \log j/j_0$$

$$\eta_a = b \log j/j_0$$

El método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollados por Wagner y Traud².

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no-estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales $\approx RT/F$. Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que puedan tener lugar cambios irreversibles. Este método, es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción de oxígeno, el cual está controlado por difusión.

$$j_{corr} = j_{anódica}(E - E_{corr}) = j_{l,d} O_2$$

donde $j_{l,d}$ es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo esas condiciones, se forma sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión depende de la velocidad de difusión de los productos de corrosión y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta difícil.

2.4 METODO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION

La resistencia de polarización, R_p , se define como la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr} (Fig. 2).

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la I_{corr} esta relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary^{3,4,5}:

$$I_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \left(\frac{b_a}{b_c} + \frac{b_c}{b_a} \right)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

La determinación de R_p se lleva a cabo normalmente en las proximidades del E_{corr} ($|\eta| = |E - E_{corr}| < RT/F$) de preferencia con un barrido potenciodinámico. Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} de acuerdo a las ecuaciones anteriores, R_p y B , deben ser determinadas simultáneamente.

Las medidas de R_p experimentales contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como las de la capa del electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, capas superficiales, hilos eléctricos, etc..

El error debido a la no compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto. En cambio, las modificaciones radicales del sistema de corrosión debidas a una excesiva polarización están normalmente ausentes en las medidas de la R_p . De aquí que la mayoría de instrumentos comerciales estén basados en la determinación de la R_p para determinar la velocidad de corrosión.

Sin embargo, la evaluación de la i_{corr} a partir de la R_p de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción sencilla, lo cual incluye los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial, así como los procesos superpuestos.

Algunos factores que pueden influir en las medidas de la R_p son:

- en medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de H_2 en el seno del mismo, pueden dar lugar a efectos de histéresis en

las curvas de polarización, afectando entonces los valores medidos en la R_p .

- las medidas de la R_p están también influenciadas por la adsorción de los productos intermedios de la reacción formados en el proceso de disolución anódica. El grado de recubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema como son potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc..
- en presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema en corrosión, debido a los procesos redox y de desorción.

Aún cuando la validez de la determinación de la velocidad instantánea de corrosión medida de la R_p , no es universal, este método presenta innumerables ventajas prácticas, de las cuales las principales son:

- a) la posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medida.
- b) la rapidez en las medidas, su gran sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión en función de las condiciones de marcha del sistema, con la posibilidad de automatizarlo.

Es recomendable para cada nuevo sistema metal-electrolito, calibrar el método por medidas simultáneas de pérdida de peso con el fin de determinar de una manera conveniente la relación que une la R_p con la velocidad de corrosión.

Para ciertos sistemas, poco numerosos pero imprevisibles, la determinación de la velocidad de corrosión por el método de medida de la R_p en corriente continua, conduce a resultados erróneos, siendo necesario recurrir a medidas de la resistencia de transferencia con corriente alterna, a diferentes frecuencias. El carácter no universal de la validez de las medidas de la R_p , hace necesario establecer un catálogo de los sistemas que conduzcan a resultados correctos y falsos.

2.5 TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA.

2.5.1 METODO DE IMPEDANCIA.

La corriente alterna puede pasar a través de la interfase metal-disolución, como consecuencia de la reacción electroquímica -corriente faradaica- o debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica - corriente no faradaica -. La suma de ambas representa la corriente total.

El comportamiento de un electrodo cuando se le aplica una corriente alterna se puede visualizar mediante su circuito equivalente. En la mayor parte de los métodos periódicos se determinan los componentes del circuito equivalente como paso previo a la discusión del mecanismo de la reacción electroquímica, para calcular posteriormente los parámetros cinéticos correspondientes.

Al aplicar al electrodo en equilibrio un voltaje sinusoidal, la respuesta de corriente obtenida es también sinusoidal. Como la curva de polarización es prácticamente lineal en la zona de potencial próxima al potencial de equilibrio, si la amplitud del voltaje aplicado es suficientemente pequeña para estar dentro del intervalo lineal de dicha curva, la corriente resultante es también sinusoidal y de igual frecuencia que el voltaje aplicado.

El método de la impedancia faradaica se basa en la impedancia que presenta la reacción electroquímica a la señal de corriente alterna impuesta. La impedancia del sistema electroquímico está constituida por la resistencia de la disolución en serie con la impedancia del electrodo, y esta última está formada por la capacidad de la doble capa eléctrica en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo, conocida como impedancia faradaica.

Para analizar los datos de impedancia se suele representar el componente real -resistencia- en función del componente imaginario -capacidad- en el plano complejo, para los distintos valores de frecuencia (Fig. 3).

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de resistencias (Fig. 3a), mientras que los procesos más complicados presentan dos o más

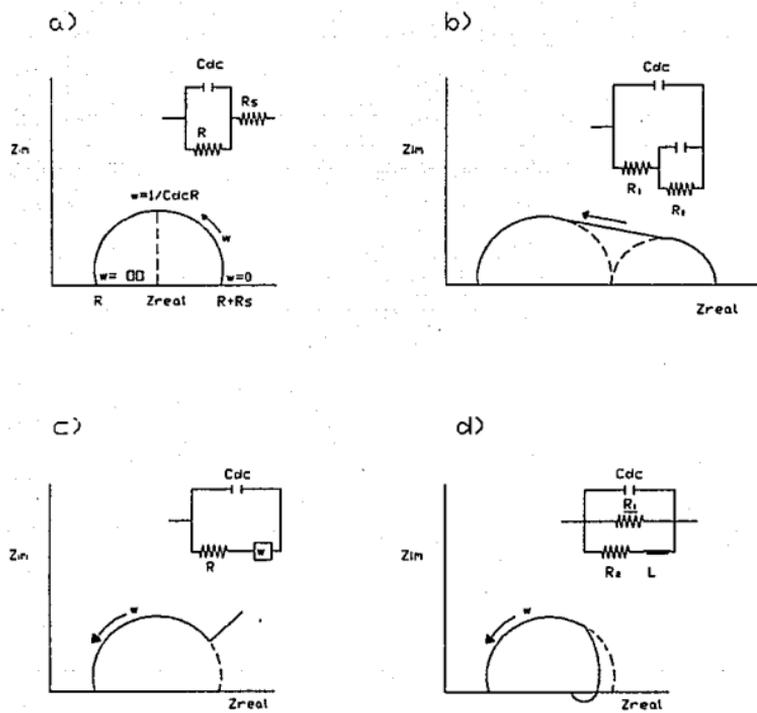


Fig. 3 REPRESENTACION DE LOS COMPONENTES DE LA IMPEDANCIA EN EL PLANO COMPLEJO PARA VARIOS TIPOS DE PROCESOS

semicircunferencias (Fig 3b).

En el límite de alta frecuencia, la intersección de la curva con el eje del componente real, corresponde al valor de la resistencia de la disolución, R_s , y el centro de la semicircunferencia está situado a una distancia $R_s + R_{tc}/2$, es decir, el diámetro es igual a la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} . La R_{tc} queda entonces definida como el punto donde la curva de impedancia cruza el eje real. En el máximo de la circunferencia:

$$R_{tc} = \frac{1}{\omega C_{dc}}$$

que permite calcular la capacidad de la doble capa eléctrica (Fig. 3a).

Cuando la reacción esta controlada por transferencia de carga y por difusión, aparece una impedancia de Warburg (Fig. 3c). En este caso, a frecuencias bajas se origina una línea recta con un valor de su pendiente igual a 1. Si el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudocapacidad, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial (Fig. 3d).

Las técnicas de impedancia ofrecen la ventaja respecto a las de corriente continua que la baja conductividad del electrolito no afecta la exactitud de las mediciones. Asimismo, permiten obtener información sobre el mecanismo de la reacción de corrosión a partir de la forma del diagrama de impedancia.

La principal desventaja consiste en que sólo puede determinarse directamente el valor de la R_p , mientras que las pendientes de Tafel y por tanto el parámetro B deben obtenerse por otros medios.

La Resistencia de Polarización esta definida como:

$$R_p = \lim_{V \rightarrow 0} R_e(Z_f)$$

donde $\text{Re}\{Z_f\}$ indica la parte real de la impedancia compleja faradaica, Z_f , y ω corresponde a la frecuencia de la señal de corriente alterna.

La R_p queda entonces definida como la impedancia a la frecuencia 0, siendo por tanto, un caso particular de la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} .

Para la determinación de la R_p se aplica una señal sinusoidal o una perturbación de potencial de amplitud muy pequeña (con el objeto de asegurar que las mediciones se llevan a cabo en la región lineal del sistema) como función de la frecuencia. Para sistemas muy sencillos puede lograrse una determinación del valor de la R_p en base a la siguiente relación:

$$R_p = Z|Z| \tan \omega_{\max}$$

o sea, midiendo la frecuencia máxima, ω_{\max} , para la cual el ángulo de fase es máximo, o también determinando la R_p como la diferencia entre los datos de impedancia a muy alta frecuencia ($|Z| \rightarrow R_e$) y a muy baja ($|Z| \rightarrow R_e + R_p$) medidos a $E = E_{\text{corr}}$.

CAPITULO III

METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

CAPITULO III

METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

3.1 METODOS ALGEBRAICOS.

El método de los tres puntos, descrito primero por Barnartt^{3,6} es atractivo por la simplicidad de los cálculos requeridos. Un método alternativo es el de los cuatro puntos⁷ que, por basarse en un punto más, permite realizar cálculos algo más seguros con datos experimentales no totalmente exactos.

El método de los tres puntos opera con tres pares de datos (E,I), seleccionados en una determinada secuencia de polarizaciones, por ejemplo, ΔE , $2\Delta E$ y $-2\Delta E$ (se considera que ΔE es positivo).

Si $I_{\Delta E}$, $I_{2\Delta E}$, $I_{-2\Delta E}$ son las respectivas intensidades de corriente, se plantea en este caso, de acuerdo con la Ec. (1):

$$\frac{I_{\Delta E}}{I_{corr}} = \exp \frac{-2.303 \Delta E}{b_a} - \exp \frac{-2.303 \Delta E}{b_c} = U - V$$

$$\frac{I_{2\Delta E}}{I_{corr}} = U^2 - V^2$$

$$\frac{I_{-2\Delta E}}{I_{corr}} = U^{-2} - V^2$$

A partir de estas expresiones, se puede ver que las dos razones

$$\frac{I_{2\Delta E}}{I_{-2\Delta E}} = r_1, \quad \frac{I_{2\Delta E}}{I_{\Delta E}} = r_2$$

se relacionan por medio de la ecuación cuadrática

$U^2 - r_2 U + r_1 = 0$, cuyas raíces son U y V. Las pendientes de Tafel se obtienen de U y V, y el valor de I_{corr} se obtiene usando U y V en cualquiera de las tres anteriores ecuaciones.

Es igualmente posible combinar dos polarizaciones catódicas $-\Delta E$ y $-2\Delta E$ con una anódica $2\Delta E$. Otras secuencias válidas para el método de los tres puntos son $2\Delta E$, ΔE , $-\Delta E$ o ΔE , $-\Delta E$; $-2\Delta E$. En todos estos casos, se miden las corrientes a tres potenciales, dos anódicos y una catódica, o viceversa. Pero también cabe utilizar secuencias de tres puntos, ΔE , $2\Delta E$, $3\Delta E$ ó $-\Delta E$, $-2\Delta E$, $-3\Delta E$, exclusivamente anódicas o catódicas. Es lógico que se prefiera la secuencia catódica si la anódica causa el ataque del metal.

Puesto que las corrientes medidas a elevadas polarizaciones positivas no dan información acerca de b_+ , ni las medidas a elevadas polarizaciones negativas acerca de b_- , es necesario que, al menos, una de las tres corrientes experimentales se mida a una polarización $|\Delta E| < 60$ mV, esto es, en el intervalo previo a la región de Tafel, en la que la curva de polarización muestra una marcada curvatura. A veces, el método de los tres puntos da soluciones imaginarias (raíz cuadrada de un número negativo), en cuyo caso se debe sospechar que los datos seguramente se desvían demasiado de la familia de curvas propia de la Ec. (1).

En los métodos de cuatro puntos^{7,8}, los parámetros cinéticos se calculan también algebraicamente después de la determinación experimental de cuatro valores de intensidad de corriente, obtenidos al aplicar polarizaciones iguales a ΔE , $2\Delta E$ (polarizaciones anódicas) y $-\Delta E$, $-2\Delta E$ (polarizaciones catódicas). Todas estas secuencias, de tres y cuatro puntos, tienen en común una función matemática general de la raíz cuadrada de la diferencia entre dos cantidades.

3.2 OPTIMIZACION DIRECTA

Como alternativa a las soluciones algebraicas, se pueden utilizar programas de computadora que determinan numéricamente que valores de I_{corr} , b_a y b_c proporcionan un mejor ajuste de la Ec. (1) a los puntos experimentales. Una ventaja del método de optimización directa es que opera con prácticamente cualquier número de puntos a partir de tres, lo que hace más seguras las determinaciones. No es crítico el tipo de secuencia de polarizaciones utilizado (catódica o anódica).

El ajuste suele hacerse por mínimos cuadrados. Se empieza por una estimación inicial, y una rutina de minimización ajusta gradualmente la función hasta hacer mínima la suma, S:

$$S = \sum_{j=1}^{j=n} \left[I_j - I_{corr} \left(e^{-\frac{2.3\Delta E_j}{b_a}} - e^{-\frac{2.3\Delta E_j}{b_c}} \right) \right]^2$$

donde n es el número de pares de datos (I_j , ΔE_j).

Se sustituye de manera sucesiva valores de I_{corr} , b_a y b_c en la ecuación 1 y se determina cuales de ellos producen las menores desviaciones entre el valor leído y el calculado de I para cada uno de los niveles de polarización de la serie experimental. Una subrutina de aproximación se encarga de modificar los valores de aquella terna hasta conseguir el error mínimo. Este método es lento, ya que examina todos los valores de cada variable dentro de un intervalo de optimización que tendrá que especificarse previamente^{9,10,11}.

3.3 EXPRESIONES LINEALIZADAS

Más simple y rápido que tratar de encontrar una solución numérica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados no lineales puede ser recurrir a una linealización previa de la Ec. (1).

Mansfeld¹² ha descrito un método que se basa en el desarrollo en serie de Taylor de la expresión:

$$I = \frac{1}{2.383 \cdot R_p} \frac{1}{17b_a - 17b_c} \left[\exp\left(-\frac{2.3 E}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.3 E}{b_c}\right) \right]$$

que se deduce combinando la Ec. (1) con la Ec. (2). Truncando la nueva expresión que se obtiene, y dando una estimación inicial a uno de los parámetros desconocidos, resulta una ecuación lineal con respecto a los parámetros incógnita que puede resolverse por el método de mínimos cuadrados lineales. Con el valor que se obtiene se corrige la estimación inicial y se repite el proceso. La iteración continúa hasta que los cambios en los parámetros calculados sean suficientemente pequeños. Con esta técnica se consume menos tiempo en la computadora que en el caso anterior.

Debe mencionarse también el método de Greene y Gandhi¹³, que si bien distinto del de Mansfeld, utiliza también una aproximación lineal de la Ec. (1), y un procedimiento iterativo de búsqueda de los valores de I_{corr} , b_a y b_c , a partir de una estimación lineal.

Estos programas abortan o no dan una solución razonable cuando un conjunto de datos experimentales se aparta excesivamente de la Ec. (1), o existe un nivel grande de ruido en las mediciones.

3.4 PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE CORROSION

Los métodos algebraicos tienen el inconveniente de basarse en unos pocos puntos (tres o cuatro), que hacen inseguras las determinaciones, por la gran influencia de cualquier error en los datos experimentales. Lógicamente, esta inseguridad disminuye al aumentar el número de puntos de polarización. Sin embargo, los métodos de cálculo que admiten un gran número de puntos han sido normalmente métodos iterativos, a veces de lenta ejecución.

Desde hace algunos años han aparecido nuevos métodos que reúnen las ventajas de ser rápidos por no ser iterativos y de admitir, además, numerosos puntos. Entre estos cabe citar los métodos propuestos por Bandy¹⁴, Losada, Novoa y Espada¹⁵, Rocchini¹⁶ y Feliu¹⁷.

En el método de Bandy, tanto la rama anódica como la catódica de la curva de polarización se expresan en función de m y n' , siendo

$$2m = -\frac{1}{b_a} + -\frac{1}{b_c} \quad \text{y} \quad 2n' = -\frac{1}{b_a} - -\frac{1}{b_c}$$

El valor de $2n'$ está dado por la relación $(I_c/I_a)/\Delta E$, entre las intensidades anódica (I_a) y catódica (I_c), correspondientes a un mismo valor absoluto de la polarización (ΔE). Por otro lado, una serie de Taylor, que transforma una diferencia de exponenciales en un polinomio de tercer grado, permite obtener el valor de $2m$ en función de R_p (previamente calculado como el valor de la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión) y de la relación I_c/I_a .

En el método de Losada et al., la intensidad de corrosión se relaciona con la primera, segunda y tercera derivada de la función $I = f(\Delta E)$, dada por la Ec. (1), por medio de la expresión

$$I_{corr} = \frac{I'(\theta)}{\sqrt[4]{4 - \frac{I''(\theta)}{I'(\theta)} - 3 \left(-\frac{I'''(\theta)}{I'(\theta)} \right)}} \quad \dots(\text{Ec. 3})$$

Conocido el valor de $I'(\theta)$, que es la resistencia de polarización, el cálculo de $I''(\theta)$ e $I'''(\theta)$ se efectúa a partir de una serie de Taylor en torno al potencial de corrosión, tanto para las polarizaciones anódicas como catódicas. Se obtiene así un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, cuya solución suministra los valores de $I''(\theta)$ e $I'''(\theta)$, que sustituidos en la Ec. (3) determinan el valor de I_{corr} . Este método, igual que el de Bandy, presenta dos inconvenientes: la necesidad del conocimiento previo de R_p y el tener que operar con pares de puntos distribuidos simétricamente en las zonas anódicas y catódicas.

También el método de Rocchini se basa en la Ec. (3), aunque ahora la serie experimental de puntos de polarización se ajusta mediante un polinomio de cuarto grado de la forma

$$I(\Delta E) = A' \Delta E + B' \Delta E^2 + C' \Delta E^3 + D' \Delta E^4$$

a partir de la cual se deducen los valores

$$I'(\theta) = A' \quad I''(\theta) = 2B' \quad I'''(\theta) = 6C'$$

los cuales se llevan a la Ec. (3).

El método de Feliu¹⁷ se aparta sustancialmente de todos los métodos anteriormente comentados. La secuencia de puntos puede ser anódica o catódica, o extenderse a ambas regiones. Una desventaja es que los datos de polarización deben cumplir con la condición de estar igualmente espaciados. Esta condición queda formulada por $E - E_{corr} = E_i + D \cdot n$, donde D es el intervalo constante de polarización, E_i es la polarización mínima aplicada, y n es un número natural.

Si hacemos

$$\begin{aligned} K_1 &= I_{corr} \exp(2.303 E_i/ba) \\ K_2 &= -I_{corr} \exp(-2.303 E_i/bc) \\ \alpha' &= \exp(2.303 D/ba) \\ \beta' &= \exp(-2.303 D/bc) \end{aligned}$$

la Ec. (1) se convierte en

$$I(n) = K_1 \alpha^n + K_2 \beta^n$$

El número varía linealmente con la sucesión de números naturales ($i = 0, 1, 2, 3, \text{etc}$), se obtiene una secuencia de valores de $I(i)$ que se verifican con la siguiente ecuación general:

$$I(i) + a_1 I(i-1) + a_2 I(i-2) = 0$$

donde a_1 y a_2 son constantes. A partir de los datos experimentales se determinan los valores de a_1 y a_2 mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Teniendo en cuenta que

$$I(i) = -a_1 I(i-1) - a_2 I(i-2) = K_1 \alpha^i + K_2 \beta^i$$

se calculan los valores de α' y β' , y a partir de éstos, b_a y b_c . Por último, llevando a la Ec. (1) los valores de b_a y b_c recién calculados y la serie completa de datos experimentales, se puede calcular el valor de I_{corr} mediante un nuevo ajuste por mínimos cuadrados. Siguiendo estas condiciones, los autores del método han escrito un corto programa de computadora, publicado con el nombre de programa VICOR.

El programa VICOR ofrece dos posibilidades de ajuste: minimiza bien los errores absolutos o bien los errores relativos. En la primera opción, el peso específico de cada dato se contrapesa con un factor de ponderación inversamente proporcional a su magnitud, salvo en el punto $I = 0$, en que dicho factor se hace excepcionalmente igual a 1. En la segunda opción, el factor de ponderación adquiere un valor constante. La primera opción tiene sentido en el caso de que los errores de medida guarden proporción con la magnitud de la intensidad de corriente, y la segunda, en el caso de que dichos errores sean prácticamente independientes de la corriente medida.

Si los datos de corriente están dados por valores muy superiores a la unidad (lo que puede ocurrir con sólo cambiar las unidades con que aquéllos se expresan), la adjudicación del valor 1, en la opción segunda, al factor de ponderación en el punto

$I=0$, puede perjudicar la calidad del ajuste obtenido. Para obviar este inconveniente, es aconsejable modificar ligeramente el programa VICOR, de esta manera se asegura la relatividad del factor de ponderación incluso en el punto $I = 0$.

3.5 COMPROBACION DE LOS METODOS

Con los métodos de Greene y Gandhi y de Feliu y Feliu, se han realizado los programas BETACRUNCH¹⁰ y VICOR, respectivamente.

En todos los métodos ocurren errores pequeños, pero existen, como se menciona anteriormente, determinadas características en los datos utilizados. El método de Greene y Gandhi puede utilizar puntos exclusivamente catódicos. Por el contrario, con los métodos de Bandy y de Losada et al., se requieren tanto puntos anódicos como catódicos. El método de Rocchini¹⁰ da resultados completamente erróneos si solo se utilizan puntos catódicos. En cambio, el método de Mansfeld y los programas BETACRUNCH y VICOR dan errores aceptables.

Comúnmente, el error del ajuste depende tanto del método de cálculo aplicado, como de la secuencia analizada, de modo que, según sea ésta, un mismo método puede proporcionar mejores o peores ajustes que otros métodos. De aquí se nota la importancia de disponer de diferentes alternativas de cálculo.

Los diversos métodos "no iterativos", permiten tratar con éxito secuencias formadas por un gran número de puntos de polarización, lo que, en principio, debe influir favorablemente en el grado de confiabilidad de los parámetros de corrosión deducidos.

La calidad del ajuste obtenido con los métodos no iterativos puede ser similar al de determinados métodos iterativos, pero con la ventaja a favor de aquellos de ser mucho más rápidos de ejecución.

La calidad del ajuste depende tanto de la secuencia de datos de polarización tratada, como del método escogido para su tratamiento.

CAPITULO IV

METODOS DE CALCULO PARA LAS
PENDIENTES DE TAFEL Y LA
VELOCIDAD DE CORROSION

CAPITULO IV

MÉTODOS DE CÁLCULO PARA LAS PENDIENTES DE TAFEL Y LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

En este capítulo se analizarán los métodos de cálculo que han sido reportados por algunos investigadores para el cálculo de las pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión.

Los métodos de cálculo que se analizarán son los siguientes:

- Método de Greene y Gandhi^C.
- Método de Damborenea^D.
- Método de Feliu Y Feliu^A.
- Método de Rocchini^F.
- Método de Mansfeld^B.
- Método de Bandy^H.

En el caso de los 3 primeros (Greene y Gandhi, Damborenea, Feliu Y Feliu) se da, además del análisis del método, el diagrama de flujo, mediante el cual se realizó el programa de computadora correspondiente.

En el caso de los trabajos de Rocchini, Mansfeld y Bandy, se analiza a detalle, los métodos analíticos que son usados para la solución que estos investigadores proponen.

4.1 METODO DE GREENE Y GANDHI.

4.1.1 ANTECEDENTES

Por muchos años, la velocidad de corrosión ha sido calculada a partir de los datos de polarización electroquímica. Este método tiene la ventaja de su alta sensibilidad, exactitud y rapidez al comparársele con otros métodos de pérdida de peso (gravimétricos).

Si un metal es polarizado catódicamente, se observa la siguiente relación⁴, derivada de la Ec. (1):

$$I_a' = I_{corr} [10^{-P'/b_c} - 10^{-P'/b_a}] \quad \dots Ec. (4)$$

donde: I_a' es la densidad de corriente aplicada,
 I_{corr} es la velocidad de corrosión expresada como densidad de corriente,
 b_a y b_c son las pendientes de Tafel, anódica y catódica, respectivamente, y
 P' es el sobrepotencial igual a $(E - E_{corr})$, donde E_{corr} es el potencial de reposo o potencial en circuito abierto y E es el potencial de polarización.

La Ec. (4) es aplicable a algunos sistemas de corrosión con un proceso de oxidación y un proceso de reducción. Esta ecuación describe el comportamiento de la corrosión controlada por activación. Una ecuación similar puede ser escrita para polarización anódica.

A valores muy negativos de P , el segundo exponente en la Ec. (4) se aproxima a cero. Así, al trazar P (o E) frente a $\log I_a$, se obtiene una línea recta, bajo esas condiciones. La pendiente de esta línea es b_c y si se extrapola hasta el valor de $P=0$, se obtiene el valor de I_{corr} . Esto es el método de extrapolación de Tafel, que fue usado en un principio por Wagner y Traud² para verificar la teoría del potencial mixto.

A valores pequeños de P' , la Ec. (2), puede representarse de la siguiente forma:

$$R_p' = \frac{\Delta P'}{\Delta I_a'} = \frac{b_a b_c}{2.303 I_{corr} (b_a + b_c)} \quad \dots Ec. (5)$$

donde R_p' es la pendiente obtenida de una gráfica lineal de P' (o E) frente a I_a . R_p' tiene las unidades de resistencia y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, I_{corr} . Esta es la polarización lineal o técnica de la resistencia de polarización.

Los métodos antes mencionados han sido comúnmente utilizados para determinar las velocidades de corrosión en una gran variedad de sistemas, sin embargo, estos presentan ciertas limitaciones. Una de estas limitaciones es la dificultad de obtener una región de linealidad lo suficientemente grande para lograr una gran exactitud por el método de extrapolación de Tafel. Las desviaciones de la linealidad son causadas por efectos de resistencia y concentración de la polarización, especialmente a valores altos de sobrepotencial, P' . Desafortunadamente, el método de extrapolación de Tafel es válido sólo a sobrepotenciales altos.

La polarización lineal comúnmente no es afectada por los efectos de la resistencia o por concentración de la polarización. La Ec. (5) es una aproximación la cual es válida solo a sobrepotenciales de 18 mV o menos⁴. El cálculo exacto de la densidad de corriente de corrosión requiere un conocimiento previo de las pendientes de Tafel, b_a y b_c . Estos valores son algunas veces difíciles de obtener por las razones mencionadas previamente.

Los métodos de extrapolación de Tafel y de polarización lineal tiene además otras limitaciones. Ambos métodos requieren que algunos datos experimentales sean rechazados, en caso de no cumplir determinadas condiciones como las que se exponen a continuación. La extrapolación de Tafel no puede utilizar datos obtenidos a sobrevoltaje menores de 50 mV, mientras que la polarización lineal esta limitada a 18 mV o menos. Ambos métodos utilizan también cálculos gráficos los cuales pueden ser imprecisos e inadecuados.

El cálculo de las velocidades de corrosión para datos electroquímicos tiene que resolverse mediante el uso de la Ec. (4) la cual no puede ser resuelta algebráicamente. La Ec. (4) puede resolverse por métodos numéricos, los cuales requieren de métodos iterativos, por lo cual son el tipo de modelos que pueden ser resueltos mediante el uso de un programa de computadora.

Existen ciertos antecedentes en el uso de programas para este fin, como son el caso de Williams¹⁹, el cual usó un algoritmo para medir la velocidad de corrosión del zinc; también Mansfeld¹² describe el algoritmo de un programa para calcular la velocidad de corrosión a partir de datos de polarización.

Se realiza un ajuste utilizando una sustitución sucesiva de los valores de I_{corr} , b_a y b_c en la Ec. (4), para calcular estos valores con la mínima desviación entre los valores dados por el usuario como datos y los valores calculados de I_a . Al usar el programa BETACRUNCH, se obtienen valores muy cercanos a los exactos pero que no son los valores óptimos para cada variable, en el caso de que no se utilicen datos dentro del rango establecido por el programa.

Para una rápida ejecución, es necesario utilizar un método en el cual se vayan ajustando rápidamente los valores de tanteo dados para b_a , b_c y I_{corr} . Este último método fue empleado por Mansfeld¹², usando el método de la resistencia de la polarización, R_p , b_a y b_c , utilizando una serie numérica y el método de los mínimos cuadrados. La densidad de corriente de corrosión, j_{corr} , fue calculada por sustitución en la Ec. (5). La Ec. (4) es resuelta numéricamente para I_{corr} , b_a y b_c usando una serie de ecuaciones derivadas residuales^{20,21} y el método del valor medio.

De acuerdo a los métodos matemáticos mencionados anteriormente, se mencionan a continuación las características generales del programa BETACRUNCH son:

- El programa BETACRUNCH calcula la densidad de corriente y las pendientes de Tafel de un sistema de corrosión para datos de polarización obtenidos de manera experimental. Esto se hace de forma automática y no requiere conocimientos de electroquímica por parte del usuario.

- Se pueden dar datos de polarización tanto anódicos como catódicos, sobre cualquier rango de potencial. El tiempo de ejecución varía de acuerdo al número de datos. Se requiere que un mínimo de tres datos sean ingresados para proceder a realizar el cálculo respectivo.

- Los resultados de la función dan valores bastante cercanos a los exactos (calculados mediante otros métodos). Asimismo, el programa compensa los errores experimentales.

Los valores que son aceptados como potenciales estan expresados en milivolts. El programa automáticamente determina si las corrientes aplicadas son anódicas o catódicas con base en el potencial de corrosión. Para facilidad del usuario, BETACRUNCH determina la exactitud de sus resultados al calcular el porcentaje de la desviación promedio de cálculo contra las densidades experimentales de corriente aplicadas. Como los datos son logarítmicos con respecto a la densidad de corriente, tienen una medida aceptable de exactitud.

En general se obtendrán mejores resultados si los datos que se ingresan al programa son dados de manera secuencial y no de forma aleatoria. También un número considerable de puntos (aproximadamente 15 datos de I y E) dentro del intervalo de datos puede dar resultados más exactos.

4.2 METODO DE DAMBORENEA.

4.2.1 ANTECEDENTES.

El interés por encontrar nuevos métodos de cálculo de la velocidad de corrosión a partir de medidas electroquímicas nace desde el momento mismo en que Wagner y Traud² sientan las bases de los mecanismos electroquímicos de la corrosión. Ya anteriormente Evans y Hoar²² deducían de sus experimentos que, a polarizaciones suficientemente elevadas, se obtenían curvas en gráficas de potencial frente a corriente con un tramo recto para las ramas anódica y catódica. Este tramo recto correspondía, precisamente a las rectas de Tafel anódica y catódica, a partir de las cuales podía obtenerse la corriente de corrosión en sus prolongaciones; por esto, el procedimiento se conoce con el nombre de Método de las Intersección o de Extrapolación de las rectas de Tafel.

Posteriormente, la necesidad de utilizar un modelo más sencillo, rápido y confiable, llevaron a Stern y Geary⁴ a desarrollar el método de la resistencia de polarización (Rp).

Sin embargo, tanto el método de intersección como el de resistencia de polarización tienen una serie de limitaciones que aún cuando no impiden su utilización de forma general, afectan en la confiabilidad de las medidas en determinadas situaciones²⁷. Por ello, aparecen con cierta frecuencia en la bibliografía nuevos estudios encaminados al perfeccionamiento de estos métodos.

En 1978, Roy y Sircar²⁴ publicaron un trabajo que proponía un nuevo procedimiento basado en la comparación de las curvas catódicas obtenidas experimentalmente, hasta un máximo de 60 mV, con una serie de curvas teóricas con pendientes de Tafel conocidas.

El procedimiento de Roy-Sircar consiste básicamente en la comparación gráfica, mediante un nomograma, de las curvas experimentales, obtenidas mediante la aplicación de polarizaciones catódicas externas de 60 mV, con las curvas teóricas. Estas curvas se trazaron de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary para distintos valores de los parámetros b_a y b_c , y para una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de 1 mA/cm^2 .

El procedimiento requiere, la preparación de un conjunto de curvas teóricas. De entre las distintas curvas teóricas, habrá que encontrar, en cada caso, la que mejor se adapte a la obtenida con las medidas experimentales. Para ello, debe representarse la curva experimental en un diagrama cartesiano idéntico al de dicha figura y buscarse la superposición (por deslizamiento) de una figura sobre la otra, de manera que también queden superpuestos los ejes de las abscisas sobre los que se lee el logaritmo de la densidad de corriente.

Los valores de b_1 y b_2 se leen directamente sobre la curva teórica encontrada, mientras que la corriente de corrosión hay que leerla en la escala de la abscisas de la curva experimental, en el punto que coincide con la corriente teórica de 1 mA/cm^2 .

La generación del programa ICORRI tuvo como antecedentes dos programas anteriores creados también por Damborenea, González, Ruiz y Vázquez. El primero de estos fue el programa DAMBO, el cual sirvió para preparar los gráficos usados en la solución teórica. La evidente laboriosidad de la comparación de las curvas teóricas generadas y el que, de todas formas, hubiera que acomodarse a soluciones de los parámetros b_1 y b_2 , llevó a los investigadores a la necesidad de realizar esta comparación de modo más continuo en cuanto al valor de los parámetros mediante un programa de computadora.

El último de los programas que antecedieron al ICORRI, fue el programa ICORR, el cual fue preparado con el objeto de determinar el ajuste óptimo para la curva teórica con respecto a cada conjunto de puntos experimentales. Es decir, con el fin de obtener la terna de valores de los parámetros b_1 , b_2 e I_{corr} , que mejor justifiquen las corrientes leídas para cada uno de los niveles de potencial de la serie experimental.

En este programa se comienza por la lectura del número de puntos, NP, y de las NP parejas de valores de corriente y potencial, que se almacenan en los vectores DI y DE, respectivamente. Asimismo, se leen los valores iniciales de los tres parámetros buscados, con los cuales se va a comenzar el tanteo. Se toma como función de error la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores medidos y calculados de la corriente. Una subrutina de aproximación se encarga de modificar

los valores de la terna hasta conseguir el valor mínimo del error, o, dicho de otra forma, el ajuste óptimo. La terna de valores i_{corr} , b_1 y b_2 , se escribe al final del programa, como solución del problema de ajuste planteado.

La aplicación del programa ICORR a los resultados experimentales, puso de manifiesto que se obtenía una excelente solución matemática al problema, ya que el error final era muy pequeño. No obstante, se comprobó que existían más soluciones matemáticas que presentaban errores semejantes y, en todo caso totalmente admisibles.

El encontrar una u otra de dichas soluciones dependía de cuales fueran los valores de la terna inicial introducidos en el programa. Esta situación manifiesta la indeterminación del cálculo, que se debe esencialmente a la existencia de muchos valles de errores mínimos dentro de la superficie de soluciones posibles, por lo que el hallazgo depende de uno u otro de estos valores del punto por el que se inicia el tanteo.

Dada la clara indeterminación que se presentaba para este y otros conjuntos de puntos experimentales se vio la necesidad de reducir a dos los parámetros de cálculo simultáneo. Con esto se resolvió por completo el problema de hallar una solución unívoca a partir de cualquier serie de datos experimentales.

La variable que se eliminó de la terna (b_1 , b_2 e i_{corr}) fue la de la corriente de corrosión (i_{corr}), que se sustituyó por el dato obtenido a partir de las determinaciones gravimétricas que se llevaban en paralelo con las medidas electroquímicas de polarización.

El programa correspondiente, llamado ICORRI, casi completamente igual a ICORR, distinto de éste sólo por el valor de i_{corr} se lee al principio y se mantiene invariable. En este caso, la pareja óptima de valores de b_1 y b_2 resulta ser independiente de los valores iniciales de tanteo b_1 y b_2 .

4.2.2 PROGRAMA ICORR2.

Finalmente los investigadores desarrollaron otro programa en el que se procedía al cálculo de B. El parámetro B fue una simplificación que introdujo Clerbois²⁵ al método de la resistencia de polarización, y que viene dado por la expresión:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

En el programa ICORR2, se calcula el promedio del valor de B en función del intervalo de tiempo existente entre dos medidas consecutivas.

Este programa inicia con la lectura del número de medidas NP, o de los NP pares de valores tiempo-corriente y de la corriente de corrosión, medida gravimétricamente, IC.

Para cada corriente DI(I), medida al cabo del tiempo T(I), se obtiene un valor B(I) del parámetro B, teniendo en cuenta que la polarización se mantiene en un valor de 10 mV. Con estos valores de B se calcula una media ponderada, BM, considerando los intervalos de medida, es decir, las diferencias

$$T(I) - T(I - 1)$$

entre los tiempos correspondientes a dos lecturas consecutivas.

Finalmente, se escriben los valores individuales de B y la media encontrada.

El hecho de que no pueda llegarse a una solución determinada en el cálculo simultáneo de los tres parámetros pone de manifiesto que tampoco el procedimiento propuesto por Roy y Sircar resulta correcto.

Los buenos resultados obtenidos en los casos experimentales se deben, fundamentalmente, a que escogiendo unas pocas series de valores de b_a y b_c , que son habituales, se produce un ajuste satisfactorio de los valores experimentales a estas curvas teóricas.

No se puede concluir que los valores obtenidos sean "la" solución, sino solo "una" solución del conjunto de soluciones posibles de la ecuación.

Con el programa ICORR pueden obtenerse muchas soluciones a la ecuación de Stern-Geary, matemáticamente mucho más correctas que las que se obtienen con el método de Roy y Sircar. Y esto es evidente, ya que este método escoge solamente entre un pequeño número de soluciones seleccionadas de antemano la cual es la que encaja mejor con los datos experimentales, mientras que el número de soluciones entre las que, mediante un programa, se selecciona una, es mucho más amplio.

Por otro lado, si se tiene en cuenta que los errores en las soluciones correctas obtenidas mediante este programa son mínimos, es obligatorio señalar que existe problema para establecer cuál de las soluciones es la adecuada, aunque siempre cabe el recurso de considerar como tal a la solución matemática con menos error. Naturalmente, esto puede no ser cierto.

El fijar uno de los tres parámetros, i_{corr} , b_a o b_c , que se produce en el programa ICORR1, en el que se fija i_{corr} , salva por completo la indeterminación existente. Naturalmente, esta solución disminuye las posibilidades que ofrecía el primer método propuesto por Roy y Sircar y del programa ICORR. A cambio de fijar el dato gravimétrico para establecer la corriente de corrosión se obtiene una solución segura para el valor de b_a y b_c .

Establecidos estos valores de b_a y b_c mediante el programa ICORR1, también puede calcularse B con solo añadir al programa una sencilla instrucción.

Al realizar el análisis de este método, se pueden concluir lo siguiente con respecto al programa ICORR2:

- Se comprueba la falta de validez general del sistema propuesto por Roy y Sircar para la determinación gráfica simultánea de b_a , b_c e i_{corr} , a partir de los datos experimentales de polarización catódica hasta 60 mV.

- Se comprueba que los métodos de cálculo propuestos, ayudados con programas para computadora, dan una respuesta inconsistente cuando se pretende calcular simultáneamente los tres parámetros (b_a , b_c e i_{corr}), sin afectar que el error matemático de las soluciones obtenidas sea mínimo.

- El programa ICORR2 (o ICORRB) permite el cálculo de la constante B a partir de las constantes de Tafel y de la corriente de corrosión determinada por vía gravimétrica.

4.3. METODO DE FELIU-FELIU.

4.3.1 ANTECEDENTES.

Como se mencionó anteriormente existen algunos métodos para el cálculo de los valores de b_a , b_c e I_{corr} , pero entre esos métodos destacan sobre todo los de extrapolación y de polarización lineal.

El primer método (método de extrapolación) tiene el inconveniente de necesitar datos obtenidos en regiones lejanas de E_{corr} , a potenciales en los que es posible que existan caídas óhmicas y concentración de polarización importantes, o aparezcan incluso reacciones electroquímicas secundarias.

El segundo método (método de polarización lineal) presenta el inconveniente de requerir un valor inicial de b_a y b_c para determinar I_{corr} .

Los procedimientos de cálculo son usualmente iterativos. Estos pueden usar directamente procedimientos de minimización, los cuales ayudan a calcular de manera simultánea los valores de b_a , b_c e I_{corr} que dan una mejor solución a los puntos experimentales de la Ec. (1), simplificando el proceso iterativo de la solución óptima a partir de una estimación inicial. Los métodos iterativos tienen un problema adicional, el cual es la fuerte dependencia que existe en algunas ocasiones entre la solución obtenida y el método de iteración seleccionada.

Existe un método alternativo que tiene las ventajas de que es rápido ya que no es un método iterativo y (sobre otros métodos algebraicos) puede aceptar un gran número de puntos. La secuencia de puntos puede ser anódica o catódica o extenderse en ambas regiones, con la condición de que los valores de I son tomados igualmente espaciados que los valores de potencial, E . El método usualmente da una alta calidad de solución y muestra una tolerancia aceptable.

En el programa VICOR es esencial que los datos usados en el programa correspondan a la secuencia de puntos de polarización igualmente espaciados. La secuencia puede estar formada por un mínimo de cuatro puntos experimentales, sin que el primero o el

cuarto punto sean 0 (cero) como valor de polarización, en cuyo caso solo tres datos experimentales son necesarios. Asimismo el punto para polarización inicial puede ser incluido si este forma parte de la secuencia bajo estudio.

El programa requiere el valor de un máximo catódico de polarización o si la secuencia consiste exclusivamente de puntos positivos (el punto 0 es tomado como tal), el valor del mínimo anódico de polarización. Lógicamente, esto también requiere la secuencia de valores de I y el valor de un incremento constante del potencial entre los puntos de corriente dados. Cuando los datos de corriente son ingresados, el signo positivo debe ser asignado a los datos anódicos y el signo negativo a los datos catódicos.

El peso relativo de la función para balancear los pesos específicos de cada dato en el proceso de cálculo, debe ser dado por el usuario del programa. Hay dos opciones consideradas en el programa:

a) que el peso relativo de la función $p(i)$ sea constante e igual a la unidad para todos los puntos donde los errores son prácticamente independientes a la medida de la intensidad de la corriente, y

b) que el peso relativo de la función sea inversamente proporcional a la intensidad de la corriente donde los errores son relativos a su magnitud (con la excepción del punto $I=0$ donde $p(i) = 1$).

Existe una ligera asimetría en el proceso de cálculo si los datos son ingresados de uno u otro extremo de la secuencia de datos. Dicha asimetría no altera el resultado final si los datos muestran baja dispersión, pero esto puede cambiar si los datos tienen cierto error experimental.

En la opción (a), el error calculado es expresado como la raíz del valor medio de las desviaciones entre las corrientes calculadas y las corrientes experimentales, mientras que en la opción (b), solo se considera a las desviaciones. Por lo tanto, la magnitud de ambos errores no es comparable entre sí.

Como el método es no iterativo, el cálculo puede ser realizado en pocos segundos. Esta rapidez es apreciable cuando muchas series de datos experimentales deben ser analizadas de

forma continua.

Al probar una secuencia de tres puntos experimentales con potenciales mayores a 0 (cero), es posible agregar el punto de polarización 0 como el cuarto punto. Bajo dichas condiciones, el programa VICOR puede encontrar la solución matemática exacta.

Si se dan un número mayor de puntos experimentales (por ejemplo 15 puntos catódicos), el punto más negativo de estos debe corresponder al valor de polarización. Si se compara el uso del programa VICOR usando los mismos puntos experimentales, contra otros métodos o programas de solución conocidos (como el método de Mansfeld, y el programa BETACRUNCH de Greene y Gandhi, los cuales están basados en métodos de cálculo iterativo), los tiempos de ejecución se reducen. Existe una diferencia entre los resultados que pueden ser obtenidos para b_2 entre los distintos métodos de cálculo, pero esta diferencia entre los resultados es explicable si se toma en cuenta que la secuencia de datos con los cuales se prueba el programa está formada exclusivamente por datos catódicos.

Finalmente, el programa VICOR puede ser considerado como un método válido, que siempre da la solución óptima y única del problema analizado. Cuando se encuentra dificultad en obtener esto, debe tenerse en mente que se aparta de esta solución, y que existen otras soluciones muy cercanas a una óptima que puede ser la válida.

En principio, la solución dada por el programa VICOR puede depender ligeramente del peso de la función elegida y en la pequeña asimetría en el proceso de cálculo. Cuando el error encontrado no es 0, no puede considerarse que exista un ajuste matemático mayor, asimismo la solución dada por el programa VICOR puede normalmente aproximarse al mejor resultado del tratamiento de optimización.

Otra cuestión es si algunas soluciones matemáticas aceptables (con un error mínimo encontrado) son también físicamente correctas. La calidad y representatividad de los datos de polarización afectan a estas posibles soluciones. Por ejemplo, si una secuencia de puntos catódicos es usada, los valores calculados para b_2 pueden ser aceptables físicamente, pero los valores para b_1 pueden ser menos buenos de lo esperado, y en algunos casos,

estos pueden hasta carecer de sentido físico cuando los resultados encontrados no son exactos con respecto a los datos usados.

Un diferente procedimiento de cálculo, puede dar, por el contrario, valores bastante aceptables para b_a , pero los valores para b_c pueden ser poco aceptables. Esto puede ser aplicado a una secuencia de datos exclusivamente anódicos. Por tanto, es aconsejable, siempre que sea posible, trabajar con una secuencia de puntos experimentales que cubran la región anódica y catódica al mismo tiempo y en una forma balanceada para garantizar que la solución matemática correcta obtenida puede también dar los valores de b_a y b_c con un significado físico completo; en este caso, pequeñas diferencias en el cálculo pueden tener una influencia mínima en los valores de esos parámetros (b_a y b_c). Los valores de I_{corr} son usualmente menos sensibles para el cálculo del error y según el método usado.

Existen otros métodos que han sido utilizados para el cálculo de las pendientes de Tafel (b_1 y b_2), como es el caso del método de Rocchini, el método de Mansfeld y el método de Bandy. Cada uno de ellos proponen cambios en la forma de cálculo de los valores de b_1 , b_2 e I_0 (tal y como sucede con los métodos de Feliu & Feliu, de Greene & Gandhi y de Damborenea). En este trabajo de tesis estos métodos no han sido desarrollados como programas para computadora, ya que la información reportada es insuficiente para poder hacerlo. Sin embargo se presentan a continuación las bases teóricas en que se sustentan cada uno de estos métodos.

4.4 METODO DE ROCCHINI.

4.4.1 ANTECEDENTES.

El concepto de la resistencia de polarización es introducido, considerando una característica real de corriente-voltaje de sistemas electroquímicos. Los métodos numéricos considerados en una interpolación lineal, aproximación de una función, una definición operativa basada en la serie de expansión de Maclaurin que da las características de corriente-voltaje, y las diferencias entre los métodos globales y finitos, dan distintos tipos de soluciones para este concepto.

El valor de la resistencia de polarización, R_p , la cual es una cantidad diferencial, como el potencial mixto, E_m , de un sistema electroquímico general, ha sido usado por muchos investigadores como un parámetro de la evaluación del desarrollo de procesos corrosivos para el inicio de estos en estado estacionario.

Como indica Gellings²⁶, una aplicación muy interesante de este valor puede encontrarse en la técnica de polarización lineal, la cual se encuentra basada en la determinación experimental de la relación $\Delta E/\Delta i$ a $i \rightarrow 0$.

El comportamiento de los metales en soluciones ácidas con y

sin inhibidores varía de manera importante. El primer caso (con inhibidores) se caracteriza por valores bajos de la densidad de corriente alrededor del potencial mixto (E_m), el valor de R_p es mayor que en otros casos, donde en el mismo intervalo los valores de la densidad de corriente es mayor. Esta circunstancia ha favorecido el uso de la técnica de resistencia de polarización para evaluar la efectividad del inhibidor, donde las técnicas electroquímicas han sido usadas y es posible la selección de distintos componentes.

4.4.2 METODO DE LA POLARIZACION LINEAL.

La técnica de polarización lineal puede utilizarse tomando en cuenta una serie de limitaciones, como es la que se refiere a que solo puede ser usada para un proceso cuyas características de corriente-voltaje sean descritas por la siguiente relación:

$$i = I_c^0 \{ \exp(\alpha \Delta E) - \exp(\beta \Delta E) \} \quad \dots \text{Ec. (6)}$$

esta ecuación matemáticamente representa el control de la reacción global por la energía de activación electroquímica²⁷.

El concepto de resistencia de polarización fue primero introducido por Bonhoeffer y Jena²⁸, mientras que Vetter²⁹ trató de analizar este proceso en detalle.

En el desarrollo hecho por Rocchini juega un papel importante el área de la superficie de contacto entre la muestra y la solución, tal y como lo muestra la siguiente función implícita:

$$F(i, \Delta E) = 1 - I_c^0 \{ \exp[\alpha (\Delta E - R^m S i)] + \exp[-\beta (\Delta E - R^m S i)] \} = 0 \quad \dots \text{Ec. (7)}$$

donde

S es el área superficial de la muestra en contacto con la solución,

R^m es la resistencia eléctrica entre los electrodos de trabajo y de referencia, e

i es la densidad de corriente.

La Ec. (7) refleja la curva real de polarización más exacta, ya que toma en cuenta los efectos de resistencia eléctrica y del área superficial de la muestra en contacto con la solución.

De acuerdo con el teorema de Dini³¹ en funciones implícitas, la resistencia de la polarización, R_p , es definida por la expresión:

$$R_p = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial I} \right)_{\Delta E=0}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Delta E} \right)_{I=0}}$$

y toma la forma explícita

$$R_p = - \frac{1 + \frac{I_c'' R'' S (\alpha + \beta)}{I_c'' (\alpha + \beta)}}{I_c'' (\alpha + \beta)} \quad \dots \text{Ec. (8)}$$

De la Ec. (8), haciendo un simple arreglo algebraico, se encuentra que la densidad de corriente de la corrosión, I_c'' , es dada por la ecuación siguiente:

$$I_c'' = - \frac{1}{R_p (\alpha + \beta)} \left[1 + \frac{R'' S}{R_p} \left(1 - \frac{R'' S}{R_p} \right)^{-1} \right] \quad \dots \text{Ec. (9)}$$

el término entre paréntesis cuadrados es el factor de corrección resultante de la presencia de caída óhmica. De la Ec. (9), resulta que el efecto de la caída óhmica puede ser despreciada solo si se cumple la siguiente desigualdad:

$$\left| \frac{R'' S}{R_p} \left(1 - \frac{R'' S}{R_p} \right)^{-1} \right| \ll 1$$

La Ec. (9) presenta grandes limitaciones en la aplicación del método de polarización lineal. La presencia de bajas corrientes alrededor del potencial mixto (E_m) del sistema no es suficiente, y puede estar acompañado de altos valores de resistencia de polarización.

La ecuación de la resistencia de la polarización puede simplificarse como:

$$R_p = \left[-\frac{d(\Delta E)}{di} \right]_{i \rightarrow 0} \quad \dots \text{Ec. (10)}$$

y puede ser determinada evaluando la primera derivada de la función $i = i(\Delta E)$ numéricamente. Existen algunos métodos matemáticos para realizar el cálculo numérico aproximado.

La interpolación lineal de una pequeña región de la curva de polarización es el método más simple para una determinación numérica aproximada de la Ec. (10). El término *aproximado* es usado porque en el sistema electroquímico no se espera que muestre un comportamiento lineal alrededor del punto (0,0). De hecho, esto es una práctica común para interpolar la curva de polarización con el monomio $i = (A \cdot \Delta E)$ en la fórmula de Stern y Geary², donde A representa una constante. De acuerdo con lo reportado por Rocchini, el uso de este monomio asegura una satisfactoria evaluación de la primera derivada.

Al usar el monomio $i = (A \cdot \Delta E)$, se encuentra que la evaluación de la resistencia de polarización, R_p , es dada por la siguiente expresión:

$$R_p = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta E_j^2}{\sum_{j=1}^n i_j \Delta E_j}$$

4.4.3 METODO DE APROXIMACION MEDIA DE LA CURVA DE POLARIZACION

Otro método usado por Rocchini, es el de la aproximación media de la función (aproximación media de la curva de polarización) alrededor del punto $\Delta E = 0$. Contrariamente al uso de la relación $\Delta E/i$, el método es global y compara las áreas superficiales. Por razón de simplicidad se usa el monomio $i = (A * \Delta E)$, el valor de la resistencia de polarización, R_p , es calculado con la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{\Delta E_2^3 - \Delta E_1^3}{3 \int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} i(\Delta E) - \Delta E d(\Delta E)}$$

la cual fue usada por Le Roy³² como el límite de la sumatoria. En la última ecuación, el punto ΔE_1 y ΔE_2 pueden ser cercanos a $\Delta E = 0$ y satisfacer la condición ($\Delta E_1 < 0$, $\Delta E_2 > 0$). En este caso, esta ecuación es sólo el resultado de una primera aproximación en la búsqueda del mínimo de la función

$$\int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} [i(\Delta E) - P(\Delta E)]^2 d\Delta E$$

donde $P(\Delta E)$ es un polinomio de enésimo grado en la variable ΔE sin el término conocido.

El cálculo del mínimo de la función es necesario para el cálculo del coeficiente desconocido del polinomio, $P(\Delta E)$.

Cuando se utiliza esta ecuación, el problema de la representación analítica de los resultados experimentales para el cálculo de la integral del denominador puede resolverse. Así, la diferencia entre las técnicas de pulsos potencioestáticos y pulsos galvanostáticos es eliminado porque la integral puede ser calculado por técnicas numéricas, lo cual es muy sencillo si se

cuenta con un número considerable de puntos experimentales, ya que de otra forma es necesario utilizar métodos más complicados³⁹. Como regla, se utiliza el cálculo de polinomios, porque la mayor parte de las medidas electroquímicas es del tipo de pulso galvanostático.

4.4.4 METODO GLOBAL.

Rocchini también considera un método global, que presenta para el cálculo de la densidad de corriente³⁴ y una expresión para el cálculo de la resistencia de polarización. Si se considera que

$$f(\Delta E) = -\frac{1}{I_c} \int_0^{\Delta E} i(\Delta E) d(\Delta E)$$

La resistencia de polarización es dada por

$$R_p = \frac{f(\Delta E)}{(\alpha + \beta) \int_0^{\Delta E} i_s(\Delta E) d(\Delta E)} \quad \text{Ec. (11)}$$

esta ecuación requiere conocer de manera preliminar los valores de los parámetros electroquímicos, α y β . En la Ec. (11), $i_s(\Delta E)$ es la densidad de corriente determinada por la curva de polarización experimental. La representación analítica de $i_s(\Delta E)$ es dada por el polinomio³⁵:

$$\ln |i| = A_{\pm} + (B_{\pm})/\Delta E + C_{\pm} \Delta E + D_{\pm} \Delta E^2$$

donde el signo \pm indica la existencia de dos distintas interpolaciones para las regiones anódica y catódica. La integral en el denominador de la Ec. (11) puede evaluarse numéricamente

usando el método de Simpson y dividiendo el intervalo en 100 partes. Para detener la serie de expansión de la función $f(\Delta E)$ en ΔE y con el término de primer orden, la ecuación aproximada que se obtiene es:

$$R_p = \frac{\Delta E^2}{2 \int_{\theta}^{\Delta E_1} i_e(\Delta E) d(\Delta E)} \quad \text{Ec. (12)}$$

la cual es independiente de los parámetros α y β . La mayor limitación de la Ec. (12) es que su validez depende de la amplitud del intervalo usado.

4.4.5 METODO DE DEFINICION OPERATIVA.

El método de definición operativa es manejada por Rocchini usando la ecuación de Maclaurin³⁶.

Muchos investigadores han calculado el valor de la resistencia de polarización, R_p , usando el análisis gráfico de la respuesta de un sistema electroquímico en la vecindad del potencial mixto. Este método presenta dos inconvenientes, que son el necesitar de un comportamiento lineal y de requerir de gráficas para calcular R_p . Este método es una generalización de la ecuación

$$R_p = \frac{\Delta E^2}{2 \int_{\theta}^{\Delta E_1} i(x) dx}$$

Si $f(\Delta E)$ y $i(\Delta E)$ son las respuestas ideal y experimental obtenidas, puede escribirse la siguiente identidad:

$$\int_{-\Delta E_1}^{\Delta E} i(x) dx = \int_{-\Delta E_1}^{\Delta E} f(x) dx$$

Usando la ecuación de Maclaurin para $f(x)$, se obtiene lo siguiente:

$$f(x) = f'(0) \frac{x}{1!} + f''(0) \frac{x^2}{2!} + f'''(0) \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{1}{3!} \int_0^x (x-t)^3 f^{IV}(t) dt,$$

y usando la Ec. (7) se obtiene la Ec. (13).

$$\int_{-\Delta E_0}^{\Delta E_j} i(\Delta x) dx = \frac{f'(0)}{2!} (\Delta E^2 - \Delta E_1^2) + \frac{f''(0)}{3!} (\Delta E^3 + \Delta E_1^3) + \frac{f'''(0)}{4!} (\Delta E^4 - \Delta E_1^4) \quad \text{con } j=1,2,3 \quad \text{Ec. (13)}$$

donde $f'(0)$, $f''(0)$ y $f'''(0)$ son valores desconocidos.

Esta ecuación, se utiliza para encontrar la primera derivada de $i = i(\Delta E)$ con $\Delta E \rightarrow 0$, la cual será solucionada al resolver el sistema de ecuaciones lineales que se forma al utilizar la Ec. (8), con $\Delta E_1 = 0$, y con la elección de tres puntos $\Delta E = \Delta E_1$, $\Delta E = \Delta E_2$ y $\Delta E = \Delta E_3$, esto es, para resolver el sistema de ecuaciones se requiere la evaluación de $f'(0)$, $f''(0)$ y $f'''(0)$. De la ecuación anterior se determina que la resistencia de polarización es igual a $1/f'(0)$. Los puntos que se seleccionen pueden pertenecer tanto a la zona anódica como a la zona catódica.

A través de este sistema lineal es posible calcular la cantidad $i'(0)$ de forma aproximada. El hecho de que esta ecuación contiene solo tres términos como segundo miembro, da como resultado la simplicidad de una solución simultánea de las tres ecuaciones con tres términos desconocidos.

El sistema lineal de la Ec. (13) puede ser generalizado³⁷ para permitir calcular los parámetros electroquímicos, I_c , α , y β . Comparando los valores obtenidos para R_p , entre la Ec. (13) y la ecuación que nos da el polinomio $i(\Delta E) = \Delta E + B' \Delta E^2 + C' \Delta E^3 + D' \Delta E^4$, que muestra una serie limitada hasta un término de cuarto orden, se representa a la curva $i_s = i_s(\Delta E)$ de forma bastante exacta

4.4.6 METODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS.

El último de los métodos usados por Rocchini, es el método de las diferencias finitas. En este método, si una serie es limitada hasta su segundo término, se aplica la función $i = i(\Delta E)$, y ΔE_1 y ΔE_2 , son dos puntos de los cuales pueden obtenerse las siguientes ecuaciones:

$$i(\Delta E_1) = \frac{f'(\theta)}{1!} \Delta E_1 + \frac{f''(\theta)}{2!} \Delta E_1^2$$

$$i(\Delta E_2) = \frac{f'(\theta)}{1!} \Delta E_2 + \frac{f''(\theta)}{2!} \Delta E_2^2$$

Si este sistema es resuelto con respecto a $f'(\theta)$, la resistencia de polarización toma la siguiente forma:

$$R_p = \frac{\Delta E_1 \Delta E_2^2 - \Delta E_2 \Delta E_1^2}{i(\Delta E_1) \Delta E_2^2 - i(\Delta E_2) \Delta E_1^2} \dots \text{Ec. (14)}$$

la cual da una evaluación aproximada de la Ec. (10).

Al comparar la Ec. (10) con la Ec. (14), esta debe ser considerada como una ecuación particular y en general es menos precisa para los valores experimentales que se encuentran alrededor de una distribución media. La Ec. (14) también puede ser generalizada si se considera un gran número de términos de la serie de expansión de la función $i = i(\Delta E)$.

Del trabajo desarrollado por Rocchini, puede verse que los resultados que se obtienen se basan en una evaluación numérica aproximada de la resistencia de polarización, R_p , y no se incluyen ningún tipo de análisis gráfico de la curva de polarización alrededor del potencial mixto, E_m , del sistema electroquímico.

Los medios que usan el desarrollo hecho por Rocchini, no están basados en la visualización gráfica de los resultados experimentales, sino en métodos numéricos que son en general mucho más precisos.

La aplicación de todas las técnicas descritas por Rocchini, han sido usadas por este investigador en un programa conocido con

el nombre de INTER1, el cual puede ser adquirido de manera comercial.

4.5 METODO DE MANSFELD.

Un método adicional para el cálculo de las pendientes de Tafel ha sido propuesto por Florian Mansfeld, el cual se basó en la información proporcionada anteriormente por Prazak³⁰ y por Oldham y Mansfeld³⁰.

Mansfeld señala que en muchas aplicaciones, R_p ha sido determinada de forma incorrecta como la pendiente de la curva de la gráfica de potencial-corriente a $E \neq E_{corr}$; debido a esto, el valor incorrecto de R_p ha sido utilizado para calcular las corrientes de corrosión. Mientras este error no sea corregido, se considerará que la mayor limitación de la técnica de resistencia de polarización, es el error en el cálculo del factor que nos da la relación:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

esta relación nos sirve para calcular el valor de I_{corr} a partir de la Ec. (2):

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ec. (2)}$$

Oldham y Mansfeld⁴⁰ indican que la corriente de corrosión (I_{corr}) puede ser calculada mediante el valor de B por un análisis gráfico de las curvas de polarización en la técnica de resistencia de polarización.

Asimismo, es también posible obtener de forma simultánea las pendientes de Tafel (b_a y b_c) y la resistencia de polarización (R_p). I_{corr} puede calcularse como una función del tiempo, composición electrolítica, temperatura y otros parámetros. Una determinación de I_{corr} , E_{corr} , b_a y b_c como una función de dichos parámetros en un rango de potencial, donde no hay cargas en la estructura superficial de los electrodos de prueba usados en la polarización, es esperada con mucho interés, debido a que los resultados que se obtienen a partir de dichos datos acerca de los mecanismos de la corrosión, pueden ser trazados en un gráfico.

4.5.1 ANTECEDENTES DEL ANALISIS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION.

Combinando la Ec. (1) y la Ec. (2) se obtiene que:

$$I = \frac{1}{2.3} \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \left[\exp\left(\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right) \right]$$

la cual, mediante un arreglo algebraico da como resultado a la ecuación (15):

$$2.3 R_p I = \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left[\exp\left(-\frac{2.3 \Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.3 \Delta E}{b_c}\right) \right] \quad \dots Ec. (15)$$

donde $\Delta E = E - E_{corr}$. El lado derecho de la ecuación depende sólo de las pendientes de Tafel (b_a y b_c), por lo que es posible obtener b_a y b_c al graficar ($R_p I$) vs- ΔE .

La corriente de corrosión (I_{corr}) puede ser calculada de la curva de polarización, utilizando el proceso que se indica en los siguientes cuatro pasos, los cuales se encuentran basados en el uso de la Ec. (1) y de la Ec. (2):

1. Determinar la resistencia de polarización, R_p , para la relación siguiente, graficando una tangente con $\Delta E = 0$:

$$\left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{corr}} = R_p^{-1}$$

2. Multiplicar la corriente (I) medida a un cierto valor de ΔE por ($2.3 \cdot R_p$) y graficar ($2.3 R_p I$) vs- ΔE .

3. Determinar de la gráfica obtenida en el paso 2, las pendientes de Tafel (b_a y b_c), usando las curvas teóricas calculadas para varios valores de b_a y b_c .

4. Calcular I_{corr} de la Ec. (1) usando el valor de R_p , calculado en el paso 1, y las pendientes de Tafel usadas en el paso 3.

4.5.2 METODO ANALITICO DE MANSFELD.

Los cálculos realizados en los pasos 1 a 4, pueden realizarse de una forma más sencilla mediante el uso de un programa para computadora, ya que las curvas teóricas pueden ser calculadas rápidamente. Un conjunto de curvas teóricas correspondientes al lado derecho de la Ec. (15), deben ser utilizadas para analizar una serie de curvas de polarización experimentales.

El análisis de las curvas de polarización descritas en los pasos 1 a 4 requieren una exacta determinación de R_p por métodos gráficos (Paso 1), y decidir acerca de cual de las curvas teóricas es la mejor para ajustarla con la curva experimental (Paso 3). Estos pasos pueden ser simplificados utilizando un método numérico lineal de mínimos cuadrados, que puede resolverse mediante un programa de computadora.

El análisis de las curvas de polarización mediante un método de mínimos cuadrados, utiliza la relación que existe entre la corriente (I) y el potencial (E) en la relación siguiente:

$$I = \frac{1}{2.3 R_p} \frac{1}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}} \left[\exp\left(-\frac{P}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{P}{b_c}\right) \right] \quad \dots \text{Ec. (16)}$$

de la cual se pueden calcular los parámetros R_p , b_a y b_c , usando además la relación:

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c) R_p}$$

El valor de P esta dado por $P = 2.303 * \Delta E$.

Si se define que:

$$A_0 = \frac{1}{2.303 R_p}$$

$$u = \frac{1}{b_a}$$

$$v = \frac{1}{b_0}$$

$$u = w + x$$

$$v = w - x$$

la Ec. (16) puede escribirse como:

$$I = A_0 \frac{\exp(u P) - \exp(-v P)}{u + v} = A_0 \exp(x P) \frac{\sinh(w P)}{w} \dots \text{Ec. (17)}$$

La forma de la Ec. (17) en función de x y w , da una base más adecuada para una solución numérica por un método no lineal o por otro tipo de solución numérica. La Ec. (17) puede escribirse también de la forma siguiente:

$$I_i = I(P_i) = A_0 \exp(x P_i) \frac{\sinh(w P_i)}{w}$$

donde I_i es la corriente medida al potencial P_i . El cálculo principia con un valor inicial de w , el cual se denota como w^0 . El ajuste estimado es dado por $w = w^0 + z$. De aquí se tiene que

$$\ln I_i = \ln A_0 + x P_i + \ln \frac{\sinh(w^0 + z) P_i}{w^0 + z}$$

Expandiendo la ecuación anterior como una serie de Taylor se obtiene:

$$\ln I_i = \ln A_0 + x P_i + \ln \frac{\sinh w^0 P_i}{w^0} + \left[\frac{w^0 P_i}{\tanh w^0 P_i} - 1 \right] \frac{z}{w^0} + \dots$$

o como

$$\ln \left[\frac{w^{\circ} I_t}{\sinh w^{\circ} p_i} \right] = \ln A_0 + x p_i + \left[\frac{w^{\circ} p_i}{\tanh w^{\circ} p_i} - 1 \right] \frac{z}{w^{\circ}} + \dots$$

...Ec. (18)

En la Ec. (18), los valores desconocidos ($\ln A$, x y z), aparecen en forma lineal y pueden ser calculados usando un método numérico lineal de mínimos cuadrados. Se tiene que el nuevo valor de estimación para w es $w^{\circ} + z$. El valor de w así calculado es tomado como el nuevo valor de w° , y el nuevo valor de z es calculado al repetir el proceso. Las iteraciones continúan hasta que el cambio en los valores calculados de A_0 , x y w se consideran despreciables. La resistencia de polarización y las pendientes de Tafel (b_a y b_c) pueden ser calculadas entonces como:

$$R_p = \frac{1}{2.303 A_0}$$

$$b_a = \frac{1}{w + x}$$

$$b_c = \frac{1}{w - x}$$

La corriente de corrosión (I_{corr}) puede ser calculada como

$$I_{corr} = \frac{A_0}{2 w}$$

El error de cálculo al obtener R_p , b_a , b_c e I_{corr} puede calcularse usando métodos estadísticos estándar.

El método de cálculo propuesto por Mansfield, presenta ciertas ventajas como las siguientes:

- Las pendientes de Tafel pueden ser obtenidas en la región del potencial mixto (E_w), donde no se observa un comportamiento lineal ($|\Delta E| < 60 \text{ mV}$).

- Las pendientes de Tafel (b_a y b_c), así como la resistencia de polarización (R_p), pueden ser determinadas de forma simultánea de las curvas de polarización en las cercanías del potencial de corrosión.

- Las pendientes de Tafel anódicas y catódicas pueden ser calculadas sólo si los datos que se van a procesar cumplen con que $\Delta E < \theta$ o $\Delta E > \theta$.

- El cálculo del error de b_a , b_c , I_{cor} y R_p , indican que tan dispersos se encuentran los valores que fueron dados como datos. Si el método no encuentra una solución para un conjunto de datos experimentales, entonces la dispersión de los datos proporcionados es muy grande o no se cumple con la Ec. (2) debido a la concentración de la polarización, una excesiva caída de corriente u otro tipo de complicaciones⁴⁰. Un error bajo en los resultados encontrados indica que la dispersión de los datos es pequeña.

4.6 METODO DE BANDY.

4.6.1 ANTECEDENTES.

Bandy propone un método de cálculo para determinar de forma simultánea los valores de las pendientes de Tafel y de la velocidad de corrosión. El método propuesto está basado en un análisis matemático el cual muestra que tanto las pendientes de Tafel como la velocidad de corrosión pueden ser determinadas a partir de datos de potencial y corriente cercanos al potencial de corrosión.

La resistencia de polarización, como ya se ha mencionado, es obtenida como una tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión, y la velocidad de corrosión es determinada a partir de los valores de las pendientes de Tafel.

La mayor limitación con la cual se han encontrado los investigadores para poder utilizar el método de resistencia de polarización, es que se requiere conocer previamente los valores de las pendientes de Tafel, para poder calcular el valor de la velocidad de corrosión.

Como se ha visto, otros investigadores han propuesto métodos de cálculo mediante los cuales pueda calcularse de forma simultánea las pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión, tal es el caso de Mansfeld¹², Rocchini¹⁶, Barnartt⁵ y otros.

Bandy propone un método que puede ser tomado como una alternativa de los otros métodos. Este método se encuentra basado en una serie de ecuaciones las cuales muestran que las pendientes de Tafel y la resistencia de polarización, así como la velocidad de corrosión, pueden ser determinados a partir de un conjunto de datos de polarización en la vecindad del potencial de corrosión.

Bandy describe dos formas de utilizar los datos de polarización. La primera forma involucra el método convencional de obtención de resistencia de polarización, al dibujar una tangente sobre la curva de polarización; la segunda forma se basa en un procedimiento de cálculo analítico para poder obtener la resistencia de polarización directamente de los datos de

polarización.

A continuación se describirán los métodos de cálculo, y las bases teóricas en las cuales se encuentran sustentados.

4.6.2 ANALISIS DEL METODO.

Si los potenciales reversibles para reacciones anódicas y catódicas están alejados del valor del potencial de corrosión, E_{corr} , en un electrodo y ambas reacciones, catódica y anódica, se encuentran controladas por la transferencia de carga, al aplicar una corriente (I) al potencial del electrodo (E) y la corriente de corrosión, I_{corr} , se obtiene⁴¹:

$$|I| = I_{corr} \left[\exp\left[-\frac{E-E_{corr}}{0.434 \frac{RT}{\beta_a}}\right] - \exp\left[-\frac{E-E_{corr}}{0.434 \frac{RT}{\beta_c}}\right] \right] \quad \dots Ec. (19)$$

Si definimos que $\Delta E = |E - E_{corr}|$, $b_a = 0.434 \frac{RT}{\beta_a}$ y $b_c = 0.434 \frac{RT}{\beta_c}$ en la Ec. (19), las ecuaciones de polarización anódica y catódica son:

$$I_a = I_{corr} (\exp(\Delta E/b_a) - \exp(-\Delta E/b_c)) \dots Ec(19.A)$$

$$I_c = -I_{corr} (\exp(\Delta E/b_c) - \exp(-\Delta E/b_a)) \dots Ec(19.B)$$

donde I_a e I_c son las corrientes anódica y catódica respectivamente.

La diferenciación de la Ec. (19) con respecto a E_{corr} es

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E_{corr}} = \frac{1}{R_p} = \frac{I_{corr} 2.3 (b_a + b_c)}{b_a b_c} = \frac{I_{corr}}{B} \quad \dots Ec. (20)$$

esta ecuación es una forma de representar a la Ec. (2). Aquí se encuentra el valor de B que es

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)}$$

La resistencia de polarización es obtenida al dibujar una tangente a la curva de corriente-potencial en el punto del potencial de corrosión^{12,42}. La velocidad de corrosión se calcula

como:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Si se define que:

$$2m = \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right]$$

$$2n = \left[\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c} \right]$$

la Ec. (19.A) puede escribirse como:

$$I_a = I_{corr} \{ \exp \{ (m+n) \Delta E \} - \exp \{ - (m - n) \Delta E \} \}$$

la cual puede simplificarse como:

$$I_a = I_{corr} \exp \{ n \Delta E \} \{ \exp \{ m \Delta E \} - \exp \{ - m \Delta E \} \} \quad \dots Ec. (21)$$

Si se procede de igual forma con la ecuación de polarización catódica se obtiene:

$$I_c = I_{corr} \exp \{ -n \Delta E \} \{ \exp \{ m \Delta E \} - \exp \{ - m \Delta E \} \} \quad \dots Ec. (22)$$

Combinado la Ec. (21) y la Ec. (22) se obtiene

$$\frac{I_a}{I_c} = \exp \{ 2n \Delta E \}$$

$$2n = \left[\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c} \right] = \ln \left(I_a / I_c \right) / \Delta E \quad \dots Ec. (23)$$

$$n \Delta E = \ln \left(I_a / I_c \right)^{1/2} \quad \dots Ec. (24)$$
$$\exp \{ n \Delta E \} = \left(I_a / I_c \right)^{1/2}$$

Substituyendo la ecuación de la velocidad de corrosión y la Ec.(24) en la Ec. (22), se encuentra que:

$$I_a = \frac{B}{R_p} \left[-\frac{I_a}{I_c} \right]^{1/2} [\exp(m \Delta E) - \exp(-m \Delta E)]$$

Al hacer una expansión de la función exponencial y arreglando hasta la mayor potencia de $(m \Delta E)$, se obtiene que:

$$I_a = \frac{B}{R_p(2m)} \left[-\frac{I_a}{I_c} \right]^{1/2} \left[2m \Delta E + \frac{(m \Delta E)^3}{3} \right] \quad \dots \text{Ec. (25)}$$

Con un arreglo algebraico, la Ec. (25) puede escribirse como

$$m^2 = \frac{\left[\frac{I_a (R_p)}{B} \left(\frac{I_c}{I_a} \right)^{1/2} - \Delta E \right] \frac{6}{(\Delta E)^3}}{\dots \text{Ec. (26)}}$$

Ya que

$$m = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right]$$

es siempre un valor positivo, se elige la raíz positiva de m en la Ec. (26) y se obtiene la siguiente relación

$$2m = \left[-\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right] = 2 \left[\left[\frac{I_a (R_p)}{B} \left(\frac{I_c}{I_a} \right)^{1/2} - \Delta E \right] \frac{6}{(\Delta E)^3} \right]^{1/2} \quad \dots \text{Ec. (27)}$$

y de la ecuación de velocidad de corrosión:

$$I_{corr} = (2m R_p)^{-1} \quad \dots \text{Ec. (28)}$$

Los valores de b_a , b_c y de β_a y β_c pueden obtenerse de la Ec. (23) y de la Ec. (27), y la velocidad de corrosión puede obtenerse a partir de la Ec. (28).

La primera técnica de cálculo propuesto por Bandy, es una

técnica gráfica, que implica la obtención de un conjunto de datos de polarización anódicos y catódicos en las cercanías del potencial de corrosión y la determinación de la resistencia de polarización, R_p , a partir de la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión^{1,2}. Así, para un valor dado de polarización, ΔE , las correspondientes corrientes anódica y catódica aplicadas, I_a e I_c , respectivamente, son usadas en las ecuaciones (23), (27) y (28) para obtener los valores de corrosión deseados.

En esta técnica, el valor de la velocidad de corrosión se obtiene de las ecuaciones (27) y (28), y se designa como I'_{corr} , mientras que el valor real es designado como I_{corr} . A partir de estos valores se calcula el porcentaje de error (δ):

$$\delta = \left[\frac{-I'_{corr} - I_{corr}}{I_{corr}} \right] \cdot 100$$

A medida que ΔE se incrementa, el valor de $m(\Delta E)$ llega a ser significativo y por lo tanto, la magnitud del error también aumenta. Asimismo, el valor de

$$m = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{b_a} + -\frac{1}{b_c} \right]$$

se encuentra dentro del rango⁴³

$$0.01 < m < 0.05$$

(donde m tiene unidades de mV^{-1}) y, para valores de ΔE mayores de 15 mV, $m(\Delta E)$ es generalmente menor a 1. Debido a lo anterior, el despreciar un término de mayor exponente en $m(\Delta E)$ en la Ec. (25) no introduce un error significativo. En general el error inherente en este modelo es insignificante en valores de polarización mayores de 10 o 15 mV. Debido a las inexactitudes que implica la determinación gráfica de la resistencia de polarización, un error considerable puede aparecer en el cálculo de la velocidad de

corrosión.

La segunda técnica de cálculo propuesto por Bandy, es una técnica de tipo analítico. En esta técnica, los valores de corrientes de polarización anódica y catódica para dos distintos valores de polarización, son usados en la Ec. (25) para eliminar R_p . La ecuación resultante es

$$\frac{I_{a1}(I_c/I_a)_1^{1/2}}{I_{a2}(I_c/I_a)_2^{1/2}} = \frac{\left[\Delta E_1 + \frac{m^2(\Delta E_1)^3}{6} \right]}{\left[\Delta E_2 + \frac{m^2(\Delta E_2)^3}{6} \right]} \quad \dots \text{Ec. (29)}$$

los subíndices 1 y 2 se refieren a dos puntos sucesivos de datos. Haciendo un arreglo algebraico de la Ec. (26) se obtiene la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{\left[\frac{m^2(\Delta E)^3}{6} + \Delta E \right]}{\sqrt{I_a I_c}} \quad \dots \text{Ec. (30)}$$

La Ec. (29) da los valores de m^2 en función de parámetros de medida. El valor de m^2 es usado en la Ec. (30) para obtener R_p . La raíz positiva de m y el valor de R_p , sustituidos en la Ec. (28) dan el valor de I_{corr} .

En los sistemas de monitoreo de corrosión, los valores medidos de I_a e I_c para un valor particular de ΔE pueden dar errores de tipo aleatorio, debido a esto, es interesante analizar la naturaleza de los errores que ocurren al calcular los valores de resistencia de polarización y de velocidad de corrosión, y el porque de esos errores. La Ec. (30) muestra que para valores conocidos de m , el error de R_p , y el de ΔE puede ser determinado mediante la relación

$$\sqrt{I_a I_c}$$

Esta relación ha sido analizada para valores conocidos de las

constantes de Tafel, por ejemplo para valores de m . Este análisis se ha extendido a los casos en los que los valores de m también dan un error significativo.

La ecuación de velocidad de corrosión puede escribirse como

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}}$$

Si se designa el valor calculado de la resistencia de polarización de la Ec. (30) como R'_p , el porcentaje de error que se encuentra es dado por la siguiente relación

$$\delta_1 = \left[\frac{R'_p - R_p}{R_p} \right] \times 100$$

El error que se ha encontrado como máximo para R_p , utilizando la relación anterior ha sido del 25%.

La Ec. (29) implica que el error en la medida de los datos de polarización sea probablemente una causa de los errores de tipo aleatorio que se obtienen al calcular el valor de m , el cual afecta el cálculo del valor de R_p en la Ec. (30). Asimismo, el error en R_p , puede depender tanto del error de $\sqrt{i_a i_c}$ como de m . Así, si el valor de $\sqrt{i_a i_c}$ en la Ec. (30) es muy pequeño (error negativo) y el valor de m es muy grande (error positivo), ambos contribuyen al error de R_p en el mismo sentido para dar un error neto muy grande. Un cambio en el signo de los errores de $\sqrt{i_a i_c}$ y m puede causar un efecto similar pero generalmente de distinta magnitud. Las otras dos combinaciones del error con $\sqrt{i_a i_c}$ y m , sin embargo, pueden causar la anulación de los errores dando un error neto muy pequeño para R_p .

Un error máximo de R_p sucede para una combinación especial de los signos de los errores de $\sqrt{i_a i_c}$ y m . Para otras combinaciones, el valor del error encontrado es más pequeño.

La Ec. (28) muestra que la velocidad de corrosión, i_{corr} , depende tanto de R_p y m , y por lo tanto los errores de esos parámetros pueden causar error en el cálculo de i_{corr} .

El error máximo para I_{corr} aparece para una combinación particular de los signos de los errores de $\sqrt{I_{a1c}}$ y m , normalmente del 20% para $\sqrt{I_{a1c}}$ y de -20% para m y para otras combinaciones dando errores más pequeños.

Finalmente, se puede mencionar, que al incrementarse el error de $\sqrt{I_{a1c}}$ y m , el error en el cálculo de I_{corr} también aumenta, hasta llegar a su valor máximo.

Mansfeld¹² muestra que no sólo la velocidad de corrosión, sino también los valores de las pendientes de Tafel, pueden variar con el tiempo, y debido a esto, puede ocasionarse un error importante si la velocidad de corrosión es calculada considerando que las pendientes de Tafel son valores constantes.

En el método propuesto por Mansfeld, el valor de Z_m de la Ec. (27) se usa en la Ec. (28), permitiendo obtener el valor de I_{corr} independientemente de los valores de b_a y b_c . De forma similar, una combinación de las ecuaciones (28), (29) y (30) permiten calcular el valor de I_{corr} , sin tener que conocer previamente los valores de b_a y b_c . Así, aun cuando las constantes de Tafel y la velocidad de corrosión pueden cambiar con el tiempo¹², la velocidad de corrosión instantánea puede ser determinada directamente a partir de datos de polarización.

El método de Mansfeld evita tener que calcular nuevos valores de las pendientes de Tafel para cada tiempo, permitiendo de esta forma establecer un monitoreo continuo del sistema de corrosión que esta sometido a estudio, y permite simplicidad y facilidad en la operación, mostrándose como un método atractivo para el monitoreo de los sistemas de corrosión. Además, ya que los datos usados provienen de una pequeña región cercana al potencial de corrosión, el proceso de corrosión no es alterado de manera importante.

En la primera técnica de cálculo, donde la resistencia de polarización es obtenida por método gráfico, la principal fuente de error es el trazar la tangente a la curva de polarización en el punto del potencial de corrosión. Así, aunque el error de esta técnica es pequeña, el error total que se obtiene al calcular la velocidad de corrosión, I_{corr} , puede limitar la exactitud del cálculo de R_p . El método analítico propuesto es más rápido y más directo, comparado con el método gráfico, para obtener las

pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión a partir de la medida de resistencia de polarización.

El método de Mansfeld involucra la determinación de la resistencia de polarización, R_p , a partir de la tangente de la curva de polarización como en el método original, pero graficando de forma modificada los datos de polarización ($(2.3R_p I) - vs - \Delta E$), y determinando de esta gráfica las constantes de Tafel, b_a y b_c , comparando esta curva con curvas teóricas calculadas para varios valores de b_a y b_c . La velocidad de corrosión es calculada a partir de esos valores de las constantes de Tafel y el valor de R_p es determinado gráficamente.

Este método también implica algunas inexactitudes para el cálculo gráfico de R_p , lo cual es una de sus desventajas. Otra de las desventajas presentadas, es que algunas veces se tienen problemas para elegir cual de las curvas teóricas se ajusta mejor a la curva experimental. En algunas ocasiones, un conjunto de pendientes de Tafel pueden ajustarse a una curva convenientemente, pero pueden tener distintos valores para la velocidad de corrosión.

Finalmente, este procedimiento al ser usado para un sistema de monitoreo continuo, puede ser inconveniente, ya que las constantes de Tafel y la velocidad de corrosión cambian con el tiempo, por lo cual debe realizarse un nuevo análisis cada vez que se quiera calcular el valor de las constantes de Tafel.

La técnica analítica descrita, esta basada en un análisis por mínimos cuadrados, la cual elimina la necesidad de una determinación gráfica de la resistencia de polarización. Si I_{corr} en la Ec. (19) es reemplazada por el término de la derecha de la ecuación de la velocidad de corrosión, se obtiene una ecuación que relaciona la corriente aplicada, el voltaje de polarización, las constantes de Tafel y la resistencia de polarización.

En general el método propuesto, da los valores de la resistencia de polarización y de la velocidad de corrosión a partir de los datos de polarización. La exactitud del método es afectada por los errores de tipo aleatorio que ocurren en las medidas de polarización, la cual es una limitante de tipo general en todos los métodos de medida de velocidad de corrosión para las técnicas de polarización electroquímica.

CAPITULO V

SISTEMA CORRELE

CAPITULO V

SISTEMA CORRELE

Existe una gran variedad de sistemas numéricos para poder calcular los valores de velocidad de corrosión y las constantes de Tafel. Algunos de estos sistemas son comúnmente usados por el investigador para procesar sus datos.

En el presente trabajo de tesis, se han desarrollado tres programas basados en los métodos de solución propuestos por Gandhi & Greene, por Damborenea y por Feliu & Feliu. El hecho de haber elegido estos tres métodos de solución se justifica en que hay un buen ajuste en los resultados del cálculo de i_{corr} , b_a y b_c , según lo encontrado en las pruebas de ejecución de los programas. Para que se puedan integrar las ventajas que presentan estos tres métodos de solución, y en caso necesario puedan interactuar entre sí para encontrar la solución óptima, se ha desarrollado el sistema CORRELE (CORROSIÓN ELectroquímica), el cual es un sistema de análisis de datos obtenidos por la técnica electroquímica de polarización lineal para determinar la rapidez de las reacciones de corrosión.

El sistema CORRELE incluye a los programas VICOR (de Feliu & Feliu), ICORR2 (de Damborenea) y BETACRUNCH (de Greene & Gandhi), además, incluye una serie de ayudas sobre el uso de los programas y que pueden ser consultadas en pantalla.

El integrar estos tres programas en un solo sistema, permite al usuario poder calcular de tres distintas maneras, los parámetros de i_{corr} , b_a y b_c , observando los errores que se obtienen al usar cualquiera de los tres métodos presentes, eligiendo el que de un mejor ajuste de acuerdo a los datos de potencial (E) y corriente (I) que fueron proporcionados.

Además de calcular los valores de i_{corr} , b_a y b_c , se calcula el error porcentual del cálculo hecho y el valor de la relación B que es definida de la forma siguiente:

$$B = \frac{b_c \cdot b_a}{2.3 (b_a + b_c)}$$

En el caso particular del program ICORR2, se calcula el valor ajustado de la corriente, usando para ello los valores encontrados de i_{corr} , b_a y b_c . Estos valores de i_{calc} , son dados para ver cuanto difieren los valores experimentales de los valores teóricos, y con estos últimos poder hacer la gráfica correspondiente de E -vs - I.

Para el programa ICORR2 es necesario proporcionar valores iniciales de b_a y b_c . Si estos valores iniciales de iteración se encuentran cercanos a los resultados, el tiempo de ejecución es bastante corto, pero si en cambio estos valores iniciales se encuentran demasiado alejados de los resultados teóricos calculados, el tiempo de ejecución tiende a alargarse.

Debido a lo anterior, si el usuario no desea proporcionar los valores iniciales de iteración para b_a y b_c , por no conocer ni siquiera de forma aproximada en que rango de valores se encuentran, puede recurrir a calcular estos mediante el programa VICOR, y así los resultados de b_a y b_c obtenidos mediante este programa, servirán como valores iniciales de iteración para el programa ICORR2. Al ejecutar de esta forma el sistema CORRELE, pueden observarse los resultados de i_{corr} , b_a y b_c , que se obtienen mediante dos formas de cálculo distintas y elegir aquella que da el mejor ajuste.

Para poder usar el sistema CORRELE de la forma antes mencionada, es necesario que se cumpla con una serie de restricciones en cuanto a la forma de realizar la introducción de datos de potencial y corriente, para que estos puedan servir en la ejecución tanto de programa ICORR2 como del program VICOR.

También, en caso de que se deseen calcular los valores de i_{corr} , b_a y b_c , mediante los tres programas de que se dispone en el sistema, los datos de potencial y corriente deben cumplir con una serie de restricciones, para que estos puedan ser aceptados de forma correcta sin causar error en el cálculo realizado.

Las ayudas que se proporcionan en pantalla permiten conocer cuales son los datos que deben ser proporcionados en cada programa, la forma y el orden en que deben ser introducidos, y los resultados que se obtendrán en forma particular. Además indican cuales son las ventajas y desventajas que existen al usar un

programa en lugar de otro.

Las ayudas en pantalla pueden ser consultadas para un programa el particular o de manera general, y de esta forma conocer toda la información acerca de los tres programas.

CAPITULO VI

**PRESENTACION Y
ANALISIS DE RESULTADOS**

CAPITULO VI
PRESENTACION Y
ANALISIS DE RESULTADOS.

Como se ha visto, los datos electroquímicos procesados mediante el Sistema CORRELE permiten obtener los valores de las pendientes de Tafel (b_a y b_c), así como la velocidad de corrosión (I_{corr}). Los datos ingresados al sistema deben cumplir una serie de condiciones para que los resultados obtenidos sean congruentes y puedan tener una significación física adecuada.

Algunas de las condiciones más importantes que deben cumplir de forma general los datos que serán analizados por cualquiera de los programas que contiene el sistema son las siguientes:

- De forma general todos los métodos de solución se encuentran basados en la ecuación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica.

- Los datos a utilizar son pares de puntos de potencial (E) y corriente (I), cuyas unidades son milivolts [mV] y miliamperes [mA], respectivamente.

- Los datos a analizar deben pertenecer a la zona pretafeliana.

- La dispersión de los datos debe ser baja, ya que de otra forma los tiempos de procesamiento aumentarían bastante o en el peor de los casos, al no encontrarse un ajuste satisfactorio, se rompería la ejecución del programa. Para evitar este inconveniente resulta adecuado graficar previamente los datos que serán analizados para poder eliminar aquellos pares de datos (E,I) que muestran una marcada desviación o dispersión del resto de la serie.

- Se utiliza métodos generales de solución como son las técnicas de extrapolación de Tafel y de polarización lineal.

- Se usan métodos numéricos de ajuste por mínimos cuadrados, optimización directa y aproximación lineal.

De forma particular para cada uno de los programas del sistema debe considerarse lo siguiente:

PROGRAMA VICOR.

- El método de solución analizado es un método algebraico no iterativo, por lo cual el tiempo de procesamiento es relativamente corto.

- El tipo de ajuste usado, es por mínimos cuadrados.

- El error calculado esta en función de la dispersión de los valores de potencial y corriente proporcionados.

- El método de solución da un resultado único al problema.

- Acepta una gran cantidad de puntos (mínimo cuatro, máximo 100). El aceptar mínimo cuatro puntos para el análisis de datos es debido a que su método de solución se basa en el "método de los cuatro puntos".

- El espaciamiento entre los datos de potencial de un dato y el siguiente (o el anterior) debe ser el mismo, es decir, deben estar equiespaciados. Por ejemplo:

Potencial(E) [mV]	Corriente (I) [mA]
-60	-3.55
-50	-2.70
-40	-1.95
-30	-0.75

$$\Delta E=10$$

- La secuencia de datos a analizar puede ser anódica, catódica o extenderse a ambas regiones. Es muy recomendable que la serie de datos contenga información tanto de la región anódica como de la región catódica, ya que de ésta forma tanto el cálculo de b_a como el de b_c tendrá un valor físico representativo aceptable. Si los datos cumplen con esta condición, el valor calculado de I_{corr} será bastante bueno, ya que su valor depende de los cálculos previos de b_a y b_c .

- Se acepta como valor válido el punto de polarización cero ($E=0$, $I=0$).

- En cuanto a las opciones de cálculo que presenta este problema debe considerarse lo siguiente:

Opción 1: se utiliza cuando los errores de medida guardan proporción con la magnitud de la intensidad de la corriente, es decir, se considerará que los errores encontrados se encuentran implícitos dentro del método experimental utilizado en la medida de la corriente.

Opción 2: se utiliza cuando los errores de los datos son prácticamente independientes de la corriente medida.

- Los errores encontrados entre las opciones 1 y 2 del programa, no son comparables entre sí, ya que se toman en consideración factores experimentales distintos.

PROGRAMA ICORR2.

- La serie de datos a analizar debe tener una polarización máxima de 60 mV, es decir, los datos a analizar deben encontrarse en la región pretafeliana. Estos datos pueden ser de la región anódica, a la región catódica o bien extenderse a ambas regiones.

- No se acepta como válido el valor de potencial igual a cero ($E=0$, $I=0$), ya que origina rompimiento en la ejecución del programa, por provocar división entre cero.

- El método de cálculo se encuentra basado en la ecuación de Stern-Geary.

- Acepta una gran cantidad de datos (mínimo 3, máximo 100). El método de solución se encuentra basado en el "método de los tres puntos".

- El valor máximo de las pendientes de Tafel (b_a y b_c) encontradas es de 5000. Valores más grandes no son considerados en el cálculo del programa.

- Utiliza un método de ajuste de mínimos cuadrados para determinar el ajuste óptimo.

- El valor de I_{corr} se encuentra fijado por el programa, con lo cual se obtiene una solución única en el análisis de los datos proporcionados. Este valor se fija con la finalidad de obtener una solución única para el análisis de datos, pero no asegura que la solución encontrada sea la mejor ni la única, entre las soluciones posibles existentes (si es que existe más de una solución posible).

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

- El fijar el valor de I_{corr} , puede ocasionar los siguientes problemas en la ejecución del programa:

a) Si el valor de I_{corr} se encuentra demasiado alejado del valor teórico a calcular, el tiempo de ejecución puede crecer bastante (20 a 30 seg, o inclusive aún más tiempo), ya que el número de procesos (o iteraciones) de ajuste aumenta hasta encontrar el error mínimo.

b) Si el valor de I_{corr} inicial se encuentra fuera del rango de I_{corr} teórica, no se podrá llegar a un ajuste de ambos valores, ocasionando que se rompa la ejecución del programa.

- El incremento del potencial puede ser completamente distinto entre una serie de datos y otro, pero es muy recomendable que los datos sean dados en un orden ascendente o descendente, ya que los resultados obtenidos serán mejores, debido al método de ajuste utilizado. Por ejemplo:

Potencial (E) [mV]	Corriente (I) [mA]
-420	53.8
-480	376.3
-530	999.0

PROGRAMA BETACRUNCH

- Los datos utilizados pueden pertenecer a la región anódica, a la región anódica o bien extenderse a ambas.

- Se utiliza como técnica de solución, el método de extrapolación de Tafel y de polarización lineal.

- Se requiere un mínimo de tres datos para la ejecución del programa, ya que utiliza el "método de los tres puntos".

- El número de datos utilizados puede ser desde 3 hasta 100 pares de puntos.

- Se requiere conocer el valor del potencial de corrosión, ya que éste sirve como referencia para los valores de potencial, y para el cálculo de b_a y b_c .

- El incremento del potencial puede ser completamente distinto entre una serie de datos y otro, pero es muy recomendable que los datos sean dados en un orden ascendente o descendente, ya

que los resultados obtenidos serán mejores, debido al método de ajuste utilizado. Por ejemplo:

Potencial (E) [mV]	Corriente (I) [mA]
-420	53.0
-480	376.3
-530	999.0

- El método de ajuste (optimización) utilizado es por mínimos cuadrados.

- Si los datos a analizar no cumplen con la Ec. (1), se produce divergencia en los cálculos. Si la divergencia permanece aún al utilizar el método de ajuste, ocurre un rompimiento en la ejecución del programa.

- Se tiene la ventaja de poder calcular valores muy grandes de las pendientes de Tafel. Este caso de calcular valores muy grandes de b_a y b_c , se presentan por ejemplo, cuando se analizan sistemas catódicos ó de reducción limitados por difusión (por ejemplo, corrosión de acero en agua, en donde se obtiene un valor muy grande de b_c), o en estado pasivo (valor de b_a muy grande).

- Los tipos de sistemas en los cuales se recomienda utilizar el programa BETACRUNCH para el análisis de los datos obtenidos son los siguientes:

- a) aquellos controlados por activación, como son los de ácidos fuertes.
- b) aquellos que trabajan en un ambiente de agua de mar y otros ambientes semejantes, en la cual los sistemas de reducción son limitados por difusión.
- c) aquellos en los cuales hay un metal que presenta una transición activo/pasivo.

- Si los datos se apartan excesivamente de la Ec. (1), debido a una alta concentración de polarización, error por efectos de resistencia o una excesiva dispersión de los datos utilizados, se rompe la ejecución del programa.

Al comparar los resultados obtenidos al analizar una misma serie de datos mediante los tres programas de que dispone el sistema CORRELE, se puede observar que los resultados obtenidos

dependen en gran medida de la serie de datos analizada en cuanto a la calidad de los datos (el error experimental que implican los datos en sí mismos), si la dispersión es baja, si pertenecen o no a la región pretafeliada y el número de pares de puntos considerados en el análisis.

TABLAS DE DATOS Y RESULTADOS.

A continuación se presentan una serie de tablas de datos utilizadas para probar el funcionamiento del sistema CORRELE, y comparar los resultados obtenidos mediante los tres distintos programas que contiene el sistema.

TABLA 1.

CORRIENTE [mA]	POTENCIAL [mV]
-5.00	-50
-3.50	-40
-2.40	-30
-1.50	-20
-0.70	-10
0.00	0
0.79	10
1.90	20
3.60	30
6.00	40
9.00	50
No de puntos: 11	

TABLA 2.

CORRIENTE [mA]	POTENCIAL [mV]
192.30	-170
188.80	-150
183.50	-130
175.80	-110
164.40	-90
147.80	-70
123.40	-50
87.50	-30
34.90	-10
No de puntos: 9	
E _{corr} = 0	

RESULTADOS TABLA 1

PROGRAMA	ba [mV]	bc [mV]	I _{corr}	error
VICOR				
OPCION 1	49.346	68.979	0.965	3.38 %
OPCION 2	51.454	68.518	0.977	4.57 %
ICORR2	-----	-----	-----	-----
BETACRUNCH	-----	-----	-----	-----

RESULTADOS TABLA 2.

PROGRAMA	ba [mV]	bc [mV]	I _{corr}	error
VICOR				
OPCION 1	120.685	77837.124	201.10	4.07 %
OPCION 2	121.074	46793.305	201.86	0.04 %
ICORR2	5000.00	113.823	185.06	48.38 %
BETACRUNCH	120.060	645562.08	200.07	0.06 %

TABLA 3.

CORRIENTE [mA]	POTENCIAL [mV]
12700.0	-530
9700.0	-520
7520.0	-510
5630.0	-500
4250.0	-490
3100.0	-480
2300.0	-470
1800.0	-460
1350.0	-450
990.0	-440
720.0	-430
513.0	-420
351.0	-410
213.0	-400
89.5	-390
No de puntos: 15 E _{corr} = -383	

TABLA 4

CORRIENTE [mA]	POTENCIAL [mV]
24.70	-90
13.00	-70
6.50	-50
2.80	-30
0.30	- 5
0.90	20
1.70	60
1.00	80
1.90	100
No de puntos: 9 E _{corr} = 0	

RESULTADOS TABLA 3.

PROGRAMA	ba [mV]	bc [mV]	I _{corr}	error %
VICOR				
OPCION 1	-77.752	39.178	0.00	178863%
OPCION 2	78.077	83.070	0.003	37.43%
ICORR2	57.124	5000.000	0.00	523166%
BETACRUNCH	80.06	82.130	210.02	1.17%

RESULTADOS TABLA 4.

PROGRAMA	ba [mV]	bc [mV]	I _{corr}	error
VICOR OPCION 1 OPCION 2	----- -----	----- -----	----- -----	----- -----
ICORR2	5000.00	47.204	0.38	2181.3%
BETACRUNCH	3236.67	81.3	2.09	4.94%

Los resultados de la Tabla 1, indican que se obtienen resultados aceptables para la serie de 12 datos proporcionados mediante la ejecución del programa VICOR. Al usar los programas ICORR2 y BETACRUNCH, se produce un rompimiento en la ejecución de estos programas, debido a que uno de los datos proporcionados es cero, lo cual rompe con las condiciones establecidas para la ejecución de ambos programas.

Los resultados de la Tabla 2 para una serie de 9 datos, muestran que el análisis de la serie de datos mediante los programas VICOR (Opción 1 y Opción 2) y BETACRUNCH, es buena, si se toma en cuenta el porcentaje de los errores obtenidos. El error encontrado en el programa ICORR2 es debido a que el cálculo de b_a y b_c no puede ser mayor a 5000 (según lo fijado por el algoritmo de solución). Una recomendación acerca de este tipo de error, es que si se conoce de antemano que los valores de b_a y/o b_c son mayores de 5000 sería bueno elegir como método de análisis al programa VICOR o al programa BETACRUNCH.

En la Tabla 3 se analiza una serie de 15 datos exclusivamente catódicos. En los resultados obtenidos puede observarse que los programas ICORR2 y VICOR (Opción 1) dan resultados inaceptables. Esto es debido a que no se logra un ajuste numérico adecuado por ambos métodos. Mejores resultados son obtenidos mediante el programa VICOR (Opción 2) y BETACRUNCH según se observa. En estos dos últimos programas los resultados de b_a , b_c e I_{corr} que se obtienen son aproximados. La diferencia en los porcentajes de error calculado es debido a que la serie de datos es

exclusivamente catódica, lo cual es bien aceptado por el programa BETACRUNCH, pero no por el programa VICOR, por lo cual es recomendable que la serie de datos a analizar contenga tanto datos anódicos como catódicos.

Los resultados obtenidos del análisis de la Tabla 4 muestra que esta serie no puede ser analizada mediante el programa VICOR, ya que el incremento del potencial no es constante. En cambio, la serie puede ser analizada mediante los programas ICORR2 y BETACRUNCH. De estos métodos, el que reporta mejores resultados en el cálculo es el programa BETACRUNCH, ya que mediante el programa ICORR2 no se logra un ajuste satisfactorio de b_a , b_c e I_{corr} .

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

- Los métodos de cálculo más utilizados para determinar la velocidad de corrosión son el de polarización lineal y el de extrapolación de Tafel, los cuales pueden ser aplicados a algoritmos de solución para computadora.

- Usando los métodos de polarización lineal y de extrapolación de Tafel, además de métodos numéricos, fue creado el Sistema CORRELE (CORROSIÓN ELEctroquímica), el cual integra a los programas VICOR (de Feliu & Feliu), ICORR2 (de Damborenea) y BETACRUNCH (de Greene y Gandhi), que son programas de uso liberado (o publico).

- La decisión de elegir a los programas VICOR, ICORR2 y BETACRUNCH, fue hecha en base a que existen buenas referencias bibliográficas acerca de su uso y por las pruebas hechas a ellos.

- El programa más recomendable de usar es el VICOR, ya que en la mayor parte de los casos se obtiene un valor para b_a , b_c e I_{corr} , además de que en muy pocas ocasiones se produce rompimiento en la ejecución del programa.

- La exactitud de los resultados obtenidos depende de los factores implicados en la serie de datos analizados:

- datos de la región pretafeliana,
- baja dispersión de los datos utilizados,
- adecuada elección del método de análisis seleccionado,
- una cantidad adecuada de pares de puntos,

- El lenguaje de programación utilizado fue Pascal, por la facilidad de su uso, las características de programación que presenta (programación estructurada), su aplicación a cualquier máquina PC y el uso común que tiene actualmente, lo que permite modificar al sistema con una gran facilidad.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (A) FELIU S., FELIU, V.: Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección: 19, (1988), 5, 381.
- (B) MANSFELD, F.: CORROSION, 29, (1973), 10, 397.
- (C) GREENE, N. D., GANDHI, R. H.: Materials Performance, July, (1982), 34.
- (D) DAMBORENEA, J.J., de GONZALEZ, J. A. y VAZQUEZ, A. J.: Revista Metalúrgica. CENIM, 19, (1983), 5, 283.
- (E) FELIU S., FELIU, V.: CORROSION, 42, (1986), 3, 151
- (F) ROCCHINI, G.: CORROSION, 44 (1988), 3, 150
- (G) ROCCHINI, G.: CORROSION, 43 (1987), 6, 326
- (H) BANDY, .: CORROSION SCIENCE, 20 , 1017 (1980)
- (I) COSTA, J.M.: Fundamentos de Electrólisis, Ed. Alhambra, Madrid, 1981.
- (J) GENESCA, J. : Métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión. Cuadernos de Posgrado Metalurgia. Fac Química, UNAM. (1989)
- (K) SOLAR , E., SPEZIALE DE GUZMAN, L.: Algebra I, Edit. Limusa, México, 1985

REFERENCIAS.

- (1) EPELBDIN, J, KEDDAM, M, TAKENOUTI, H.: J. Appl. Electrochem., 2, 71 (1972)
- (2) WAGNER, C y TRAUD, W.: Z. Elektrochem., 44 (1938), 391
- (3) COSTA, J. M.: Fundamentos de Electrólisis, Ed. Alhambra, Madrid, 1981.
- (4) STERN, M y GEARY, A. L.: J. Elektrochem. Soc., 104 (1957), 56
- (5) BARNARTT, S.: Electrochem. Acta, 15, 1313 (1970)
- (6) DANIELSON M. J.: CORROSION, 38, 588 (1982)
- (7) JANKOWSKI, J., JUCHNIEWICZ, R.: CORROSION Sci., 20, 841, (1980)
- (8) ARAYA, F.J., GUZMAN, M.E.: "Memorias de la VI Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión". pp. 352-367. Oaxtepec, México.
- (9) BARNARTT, S., DONALSON, M.: CORROSION, 39, 33 (1983)
- (10) GERCHAKOV, S. M., UDEY, L.R., MANSFELD, F.: CORROSION, 37, 696 (1981)
- (11) DAMBORENEA, J.J., GONZALEZ, J.A., RUIZ, J., VAZQUEZ, A. J.: Rev. Metal. CENIM, 19, 283, (1983); DOMBORENEA, J.J., GONZALEZ, J.A., RUIZ, J., VAZQUEZ, A. J.: Br. Corros. J., 19, 95 (1984)
- (12) MANSFELD, F.: CORROSION, 29, 397 (1973)
- (13) GREENE, N.D., GANDHI, R. H.: Materials Performance, 21, no. 7, 34 (1982)
- (14) BANDOY R.: CORROSION Sci., 20, 1017 (1980)
- (15) LOZADA, J.M., NOVOA, X.R., ESPADA, L.: Rev. Iber. Corros. y Prot., 15, no. 4, 45 (1984)
- (16) ROCCHINI, G.: CORROSION, 43, no. 6, 326 (1987)
- (17) FELIU, V., FELIU, S.: CORROSION, 42, no. 3, 151 (1986)
- (18) GREENE, N.D., GANDHI, R. H.: Materials Performance, 26, no. 7, 52 (1987)
- (19) WILLIAMS, L.F.: CORROSION Sci., 19, 767, (1979)
- (20) SCARBOROUGH, J. B.: Numerical Mathematical Analysis, 6th EDITION, John Hopkins Press, Baltimore, p. 545-551 (1981)
- (21) SWINBOURNE, E.S.: Analysis of Kinetic Data, Appleton-Century-Crofts, New York, p. 24-30 (1971)
- (22) EVANS, U. R. y HOAR, T. P.: Proc. Roy. Soc. A., 137 (1932), 343
- (23) GONZALEZ, J. A. y FULLEA, J.: Corrosión y Protección, 5 (1974), 56.
- (24) ROY, S. K. y SIRCAR, S. C.: Br. Corros. J., 13(1978), 4, 193.
- (25) CLERBOIS, L.: Rapport Technique de Cebelcor núm. 155 (1969).
- (26) P.J. GELLINS, 3er Congres de la Federation Europeenne de la Corrosion European Federation of Corrosion. Section 1. Brussels, Belgium, p. 1, June 1963.
- (27) T.N. ANDERSEN, H. Eyring, Principles of Electrode Kinetics in Physical Chemistry: an Advanced Treatise, Vol. IXA, Academic Press, London, England, 1967.
- (28) K. BONHOEFFER, W. Jena, Elektrochem., Vol. 59, p. 151, 1951.
- (29) K. J. VETTER, Electrochemical Kinetics Theoretical Aspects, Academic Press, London, England, 1967.
- (30) E. YEAGER, J. KUTTA, "Study of Electrode Processes", Principles of Electrode Kinetics in Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. IXA, Academic Press, New York, New York, 1970.

- (31) G. SCORZA DRAGONI, *Elementi di Analisi Matematica*, Vol. II, Cedam-Casa Editrice Dott. Antonio Milani, Padua, Italy, 1963.
- (32) G. ROCCHINI, ENEL-DSR/CRTN, Paper No. G6-1, 1979.
- (33) B. DEMIDOVITCH, I. MARON, *Elements de Calcul Numerique*, Editions MIR, Moscow, USSR, 1979.
- (34) M. CASTELLANI, G. ROCCHINI, 34th Meeting ISE, Erlangen, Federal Republic of Germany, p. 688, September, 1983.
- (35) G. ROCCHINI, CORROSION, 86, Paper NO. 65, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1985.
- (36) G. ROCCHINI, 35 th, Meeting ISE, Berkeley, California, p. 279, August, 1984.
- (37) G. ROCCHINI, trabajo en desarrollo.
- (38) M. PRAZAK, Extended Abstracts, 23rd Meeting of ISE (formely CITCE), Stockholm, Sweden (1972).
- (39) K. B. OLDHAM and F. MANSFELD, CORROSION, 27, 434 (1971).
- (40) K. B. OLDHAM and F. MANSFELD, CORROSION Sci. (en prensa).
- (41) F. MANSFELD: CORROSION, 30, 92 (1974).
- (42) R. BANDY: CORROSION, 32, 126 (1976).
- (43) R. L. LeROY: CORROSION, 31, 173 (1975).
- (44) K. HLADKY, L. M. CALLOW, J. L. DAWSON: Brit. CORROSION, J. 15, 20 (1980).

APENDICE A

**DIAGRAMAS
DE
FLUJO**

APENDICE A

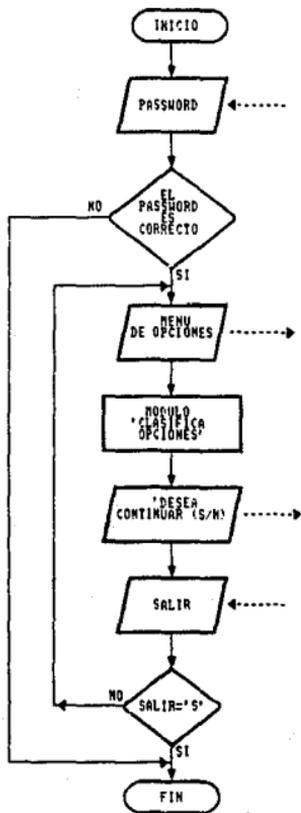
DIAGRAMAS DE FLUJO

A continuación se muestran los diagramas de flujo del sistema **CORRELE**.

Dichos diagramas se presentan con el siguiente orden:

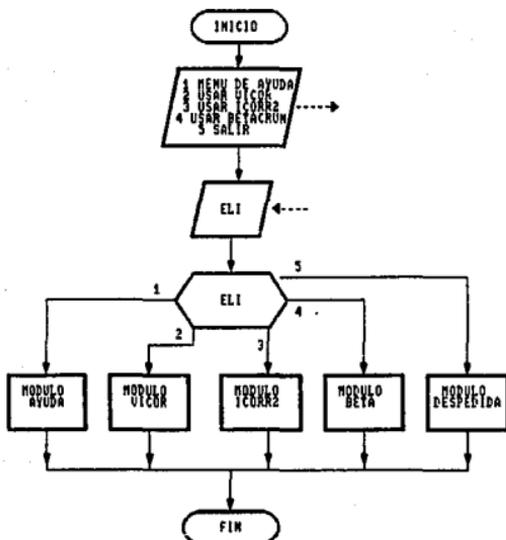
- Programa principal.
- Módulo de clasificación de opciones.
- Módulo de menú de ayuda.
- Módulo de programa VICOR.
- Módulo de programa ICORR2.
- Módulo de programa BETACRUNCH.

SISTEMA CORRELE.
PROGRAMA PRINCIPAL.

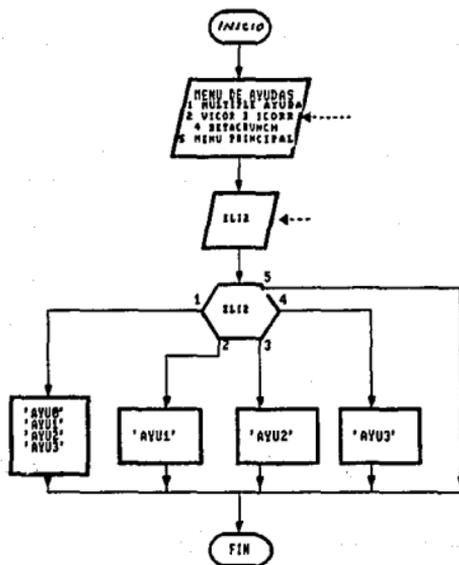


SISTEMA CORRELE.

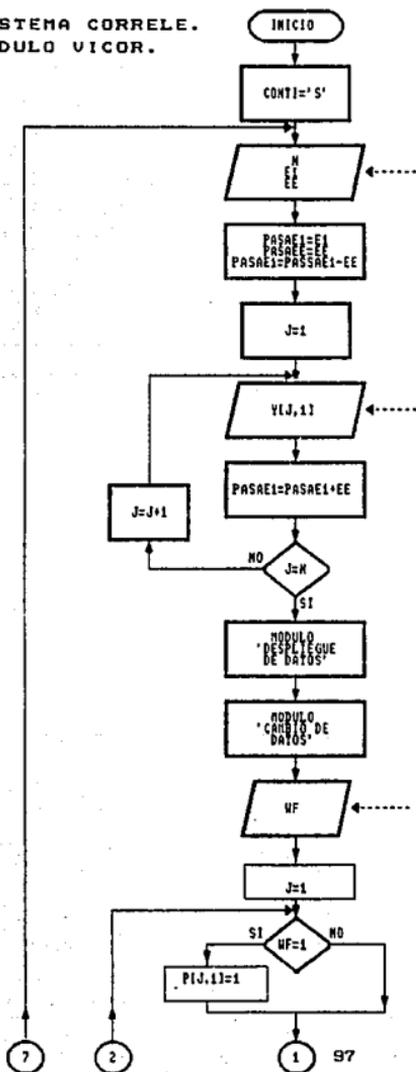
MODULO 'CLASIFICA OPCIONES'



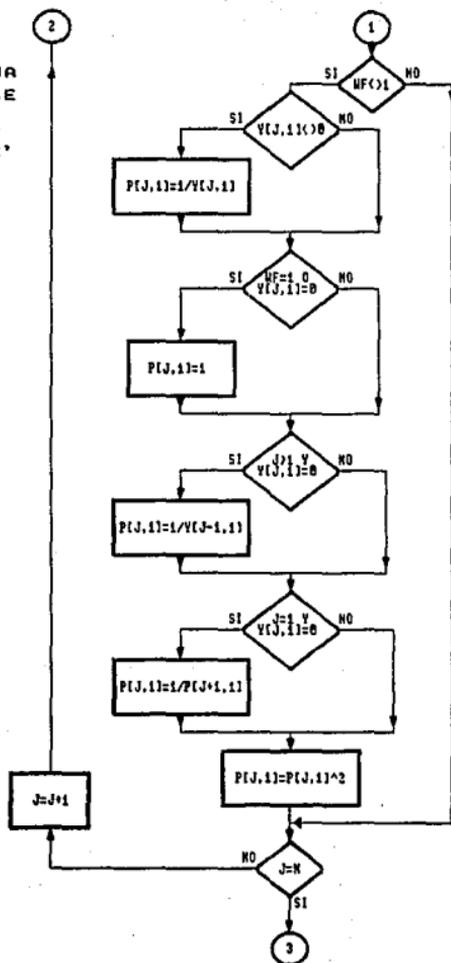
SISTEMA CORRELE
MODULO 'AYUDA'



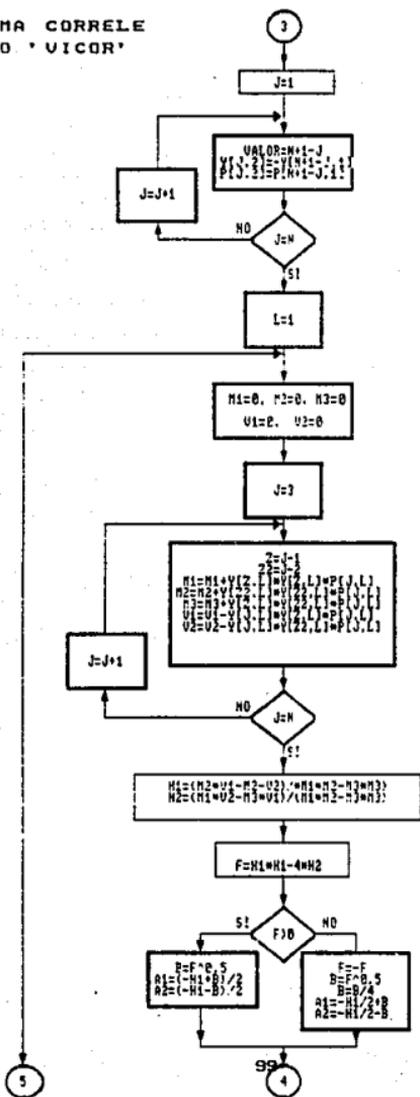
SISTEMA CORRELE.
 MODULO VICOR.



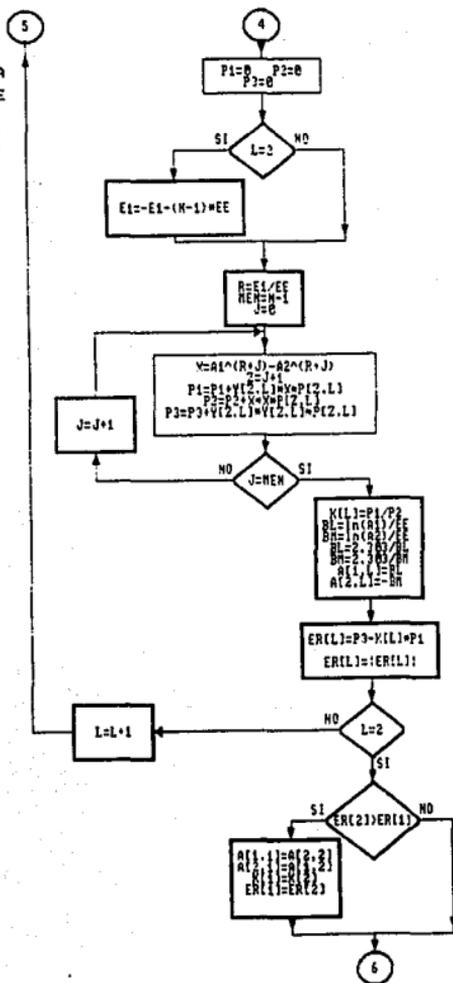
SISTEMA
CORRELE
MODULO
'VICOR'



SISTEMA CORRELE
 MODULO 'VICOR'

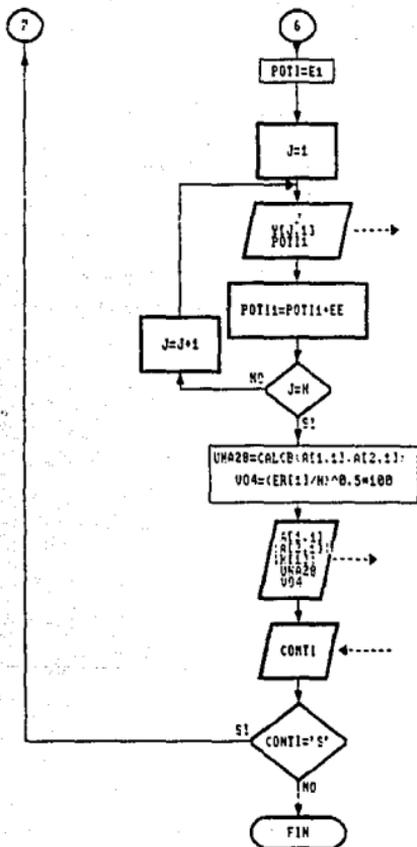


SISTEMA
CORRELE
MODULO
'VICOR'

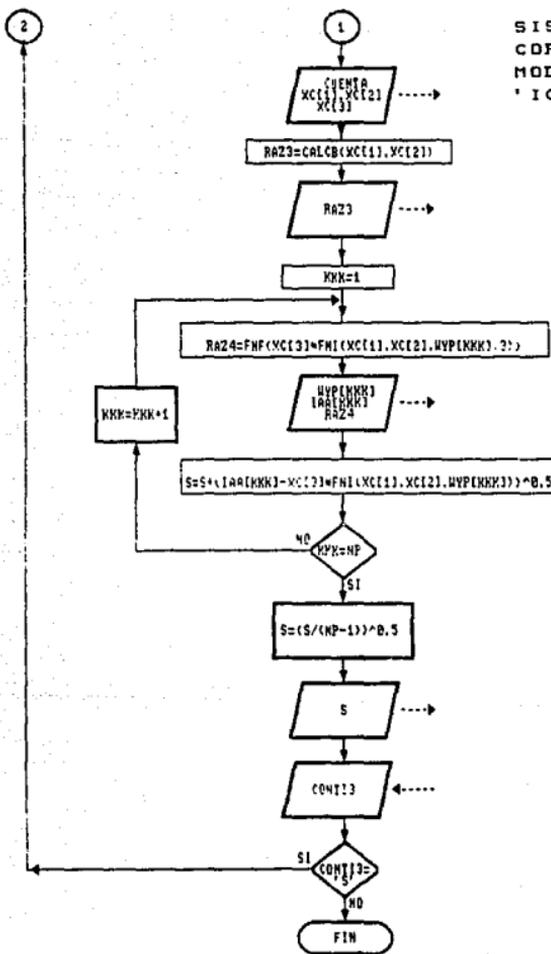


SISTEMA
CORRELE

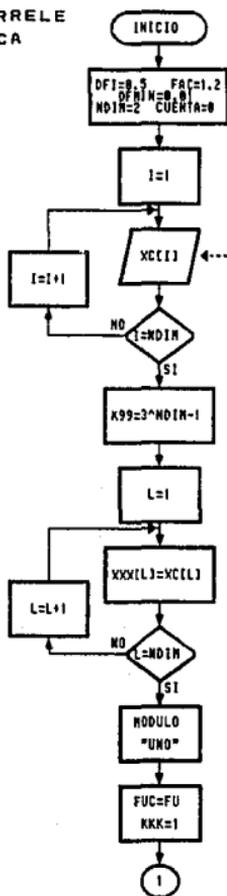
MODULO
'VICOR'



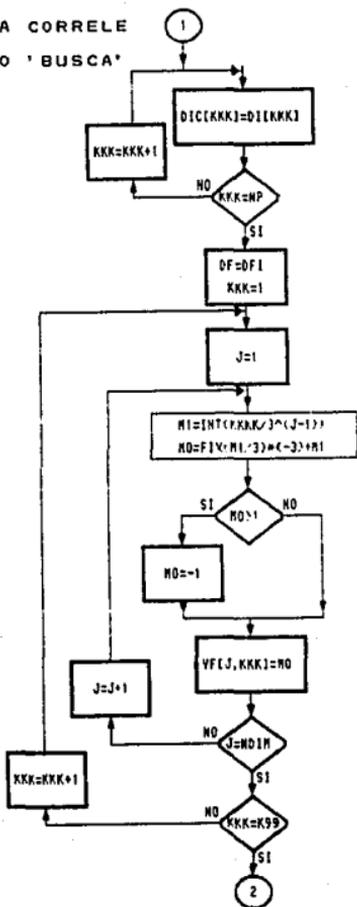
SISTEMA
CORRELE
MODULO
' I CORR2'



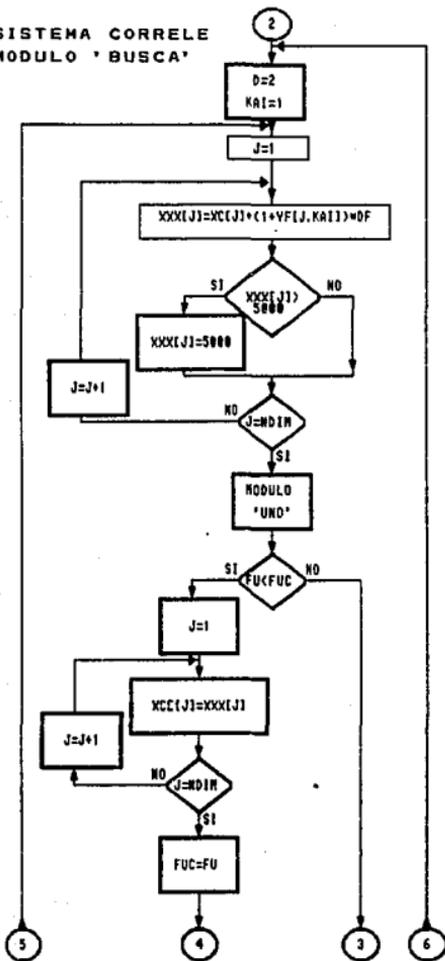
SISTEMA CORRELE
MODULO BUSCA



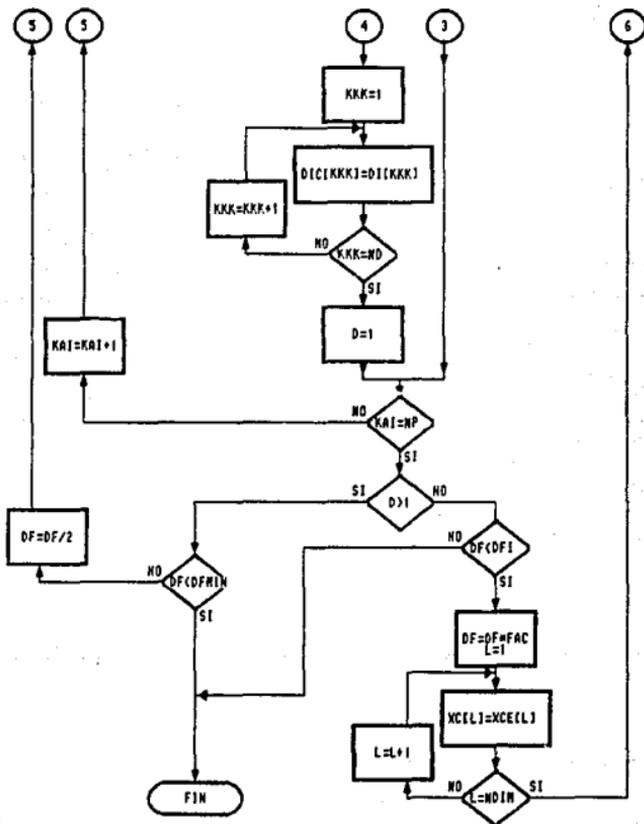
SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BUSCA'



SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BUSCA'

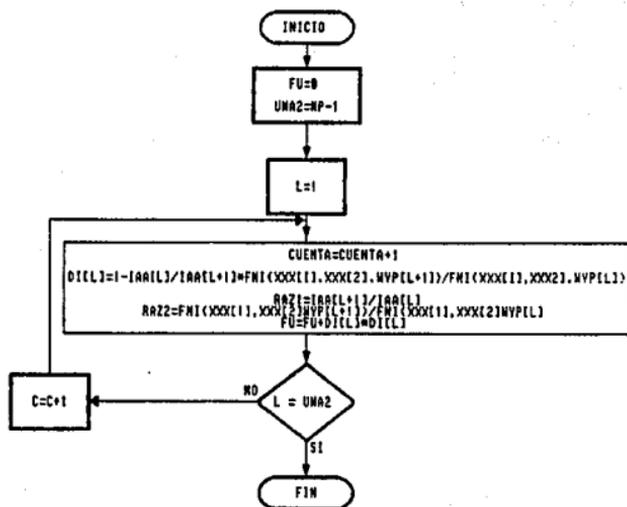


SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BUSCA'



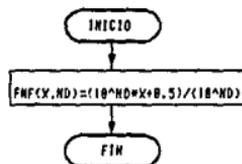
PROCEDIMIENTO ICORR2

MODULO "UNO"

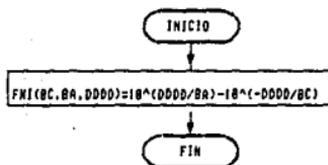


PROGRAMA CORRELE
MODULO ICORR2

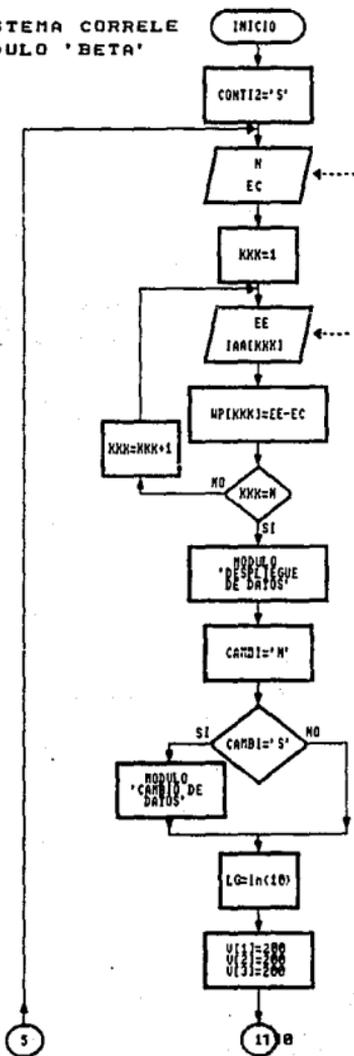
FUNCION FNF



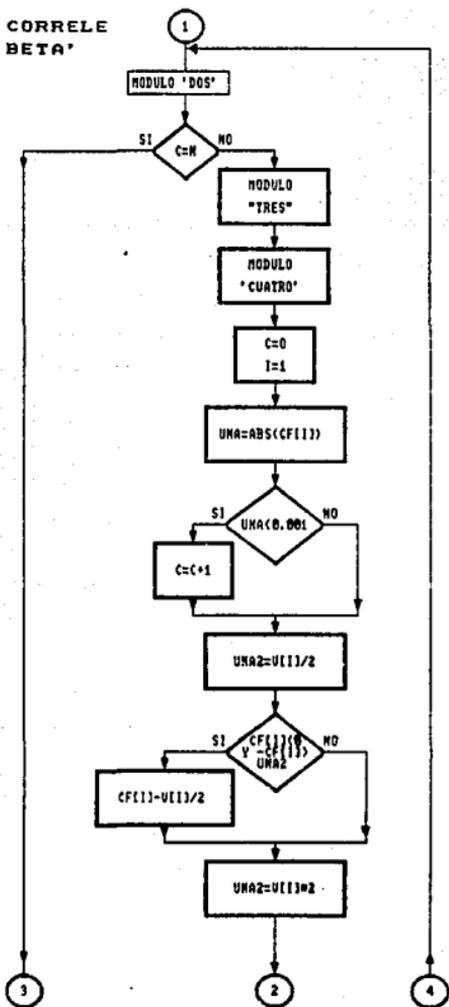
FUNCION FNI



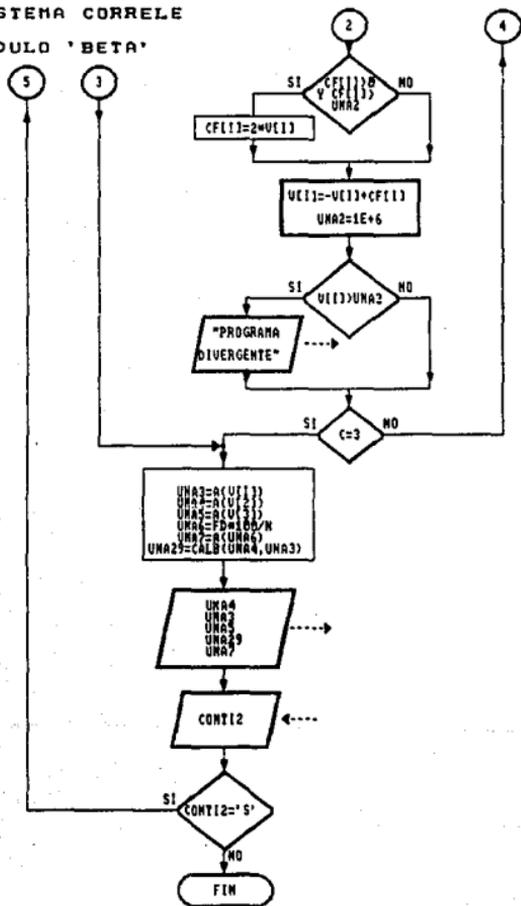
SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BETA'



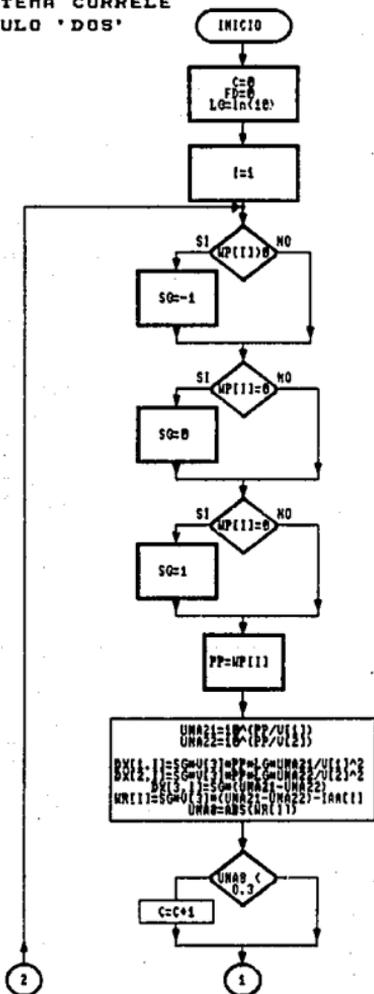
SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BETA'



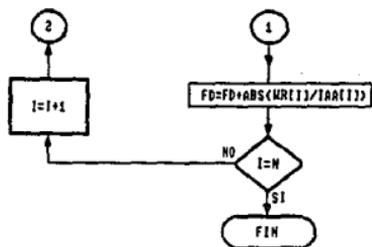
SISTEMA CORRELE
 MODULO 'BETA'



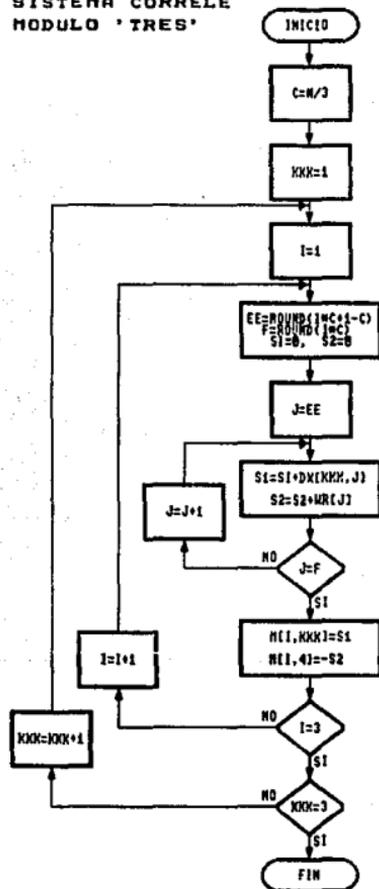
SISTEMA CORRELE
 MODULO 'DOS'



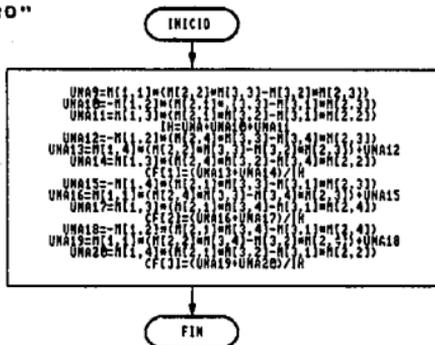
SISTEMA CORRELE
MODULO 'DOS'



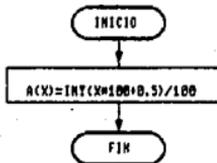
**SISTEMA CORRELE
MODULO 'TRES'**



**SISTEMA CORRELE
MODULO "CUATRO"**



FUNCION "A"



APENDICE B

**MANUAL DE USUARIO
DEL
SISTEMA CORRELE
(CORROSION ELECTROQUIMICA)**

APENDICE B

MANUAL DE USUARIO DEL
SISTEMA CORRELE
(CORROSION ELECTROQUIMICA)

La finalidad de este apéndice es ayudar al usuario del sistema CORRELE a hacer un fácil manejo de este.

REQUERIMIENTOS BASICOS.

Para poder hacer uso del Sistema CORRELE es suficiente con una computadora personal con un mínimo de 640 Kb de memoria RAM. Se puede utilizar tanto monitor de color como monocromático. El Sistema Operativo utilizado es MS-DOS, que puede ser desde la versión 3.3. hasta la versión 5.0.

ENTRADA AL SISTEMA.

Si se desea imprimir los resultados mostrados en pantalla, es necesario cargar previo a la entrada al sistema el programa GRAPHICS.COM, que viene contenido en los discos de Sistema Operativo. Si estas gráficas son cargadas, podrán imprimirse las pantallas que aparecen al oprimir la tecla PRINT SCREEN. Para facilitar toda esta tarea al usuario se ha preparado un archivo por lotes que realiza todas las operaciones antes realizadas.

Para entrar al sistema se tecleara desde el indicador de pantalla el nombre del programa (CORRELE), y a continuación se dará un enter:

A) correle ↵

Hecho lo anterior se entra al sistema CORRELE. En la primera pantalla que aparece debe proporcionarse la clave de acceso del sistema. Se tienen hasta 3 oportunidades de dar la clave de acceso correcta.

Si la clave de acceso (password) no es la correcta el programa rompe su ejecución, regresando al usuario al sistema operativo.

Al dar la clave de acceso correcta, se mostrara el menú principal del cual dispone el sistema CORRELE. De este menú debe elegirse la opción deseada mediante un número entero comprendido entre 1 y 5.

Las opciones disponibles en el menú principal son las siguientes:

1. Consultar menú de ayudas
2. Usar programa VICOR
3. Usar programa ICORR2
4. Usar programa BETACRUNCH
5. Salir del sistema CORRELE

MENU DE AYUDAS.

Si es seleccionada la opción 1 (Consultar menú de ayudas), el programa mostrara la pantalla de selección de ayudas (menú secundario) en la cual se puede elegir información referente a uno o a todos los programas con los cuales se cuenta (VICOR, ICORR2 y BETACRUNCH). Dicho menú presenta las siguientes opciones:

1. Consultar ayudas para VICOR, ICORR2 y BETACRUNCH
2. Consulta ayudas para VICOR
3. Consultar ayudas para ICORR2
4. Consultar ayudas para BETACRUNCH
5. Regresar a menú principal

La opción 1 de este menú permite consultar de manera continua las ayudas para los tres programas (VICOR, ICORR2 y BETACRUNCH). Las opciones 2, 3 y 4 despliegan sólo información respectiva al programa indicado. Al desplegar en pantalla las ayudas se mostrará la siguiente información para el programa respectivo:

- datos a ingresar
- resultados a obtener
- ventajas de uso
- limitantes (con respecto a los otros programas)

La opción 5 permite regresar a menú principal, ya sea para continuar usando el sistema o para salir de él.

PROGRAMA VICOR.

En caso de seleccionar la opción 2 del menú principal, se lleva cabo la ejecución del programa VICOR. Para este programa se solicitan los siguientes datos:

- Número de datos a analizar
- Polarización del primer punto de la serie de datos (dato de polarización más negativo de la serie).
- Incremento del potencial (ΔE)
- Valores de la corriente
- Opción de cálculo del tipo de error a considerar

Los valores que son desplegados como resultado son:

- Pendientes de Tafel (b_a y b_c)
- Velocidad de corrosión (I_{corr})
- B ($B = (b_a \cdot b_c) / (2.302(b_a + b_c))$)
- Error encontrado en el cálculo de b_a y b_c

PROGRAMA ICORR2.

Al seleccionar la opción 3 del menú principal, se lleva a cabo la ejecución del programa ICORR2. Para este programa se solicitan los siguientes datos:

- Número de pares datos (potencial y corriente) a analizar
- Pares de datos de potencial y corriente
- Valores iniciales de iteración

Los valores que son desplegados como resultado son:

- Tabla de valores de potencial, corriente y corriente calculada (en base al error de cálculo encontrado).
- Pendientes de Tafel (b_a y b_c)
- Velocidad de corrosión (I_{corr})
- B ($B = (b_a \cdot b_c) / (2.302(b_a + b_c))$)
- Error encontrado en el cálculo de b_a y b_c

PROGRAMA BETACRUNCH.

Al seleccionar la opción 4 del menú principal, se lleva a cabo la ejecución del programa BETACRUNCH. Para este programa se solicitan los siguientes datos:

- Número de pares datos (potencial y corriente) a analizar
- Potencial de corrosión
- Pares de datos de potencial y corriente

Los valores que son desplegados como resultado son:

- Pendientes de Tafel (b_a y b_c)
- Velocidad de corrosión (i_{corr})
- B ($B = (b_a b_c) / (2.302(b_a + b_c))$)
- Error encontrado en el cálculo de b_a y b_c

SALIDA DEL SISTEMA.

Para terminar la ejecución del sistema CORRELE y regresar a sistema operativo, se debe seleccionar la opción 5 del menú principal.

ABREVIATURAS

. Y

SÍMBOLOS

APENDICE C

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

SIMBOLO	SIGNIFICADO
A	Valor de la constante para el monomio $i = (A \cdot \Delta E)$
A'	Primera constante del polinomio de cuarto grado, usado en el método de solución de Rocchini de Rocchini
b _a	Pendiente de Tafel anódica
b _c	Pendiente de Tafel catódica
B	Función explícita de las pendientes de Tafel, igual a la relación $(b_a b_c) / (2.302(b_a + b_c))$
B', C'	Segunda y tercera constante, respectivamente, del polinomio de cuarto grado, usado en el método de solución de Rocchini
C _{dc}	Capacidad de la doble capa eléctrica asociada a la reacción electroquímica
d	Densidad [gr/cm ³]
D	Intervalo constante de polarización
D'	Cuarta constante del polinomio de cuarto grado, usado en el método de solución de Rocchini
DI	Vector de almacenamiento de corriente (I), para el programa ICORR2
DE	Vector de almacenamiento de potencial (E), para el programa ICORR2
E	Potencial [mV]
E _{corr}	Potencial de corrosión [mV]
E _w	Potencial mixto [mV]
E _i	Polarización mínima aplicada al electrodo sometido a prueba [mV]
F	Constante de Faraday
i	Densidad de corriente [mA/cm ²]
i _{corr}	Intensidad de corrosión [mV/cm ²]
i _s (ΔE)	Densidad de corriente determinada por la curva de polarización experimental
I	Corriente que fluye entre el metal y el contraelectrodo [mA]
I _a	Corriente anódica [mA]
I' _a	Densidad de corriente aplicada [mA/cm ²]
I _c	Corriente catódica [mA]
I' _c	Densidad de corriente aplicada [mA/cm ²]
I _{corr}	Corriente de corrosión [mA]
IC	Valor de la intensidad de corrosión para el programa ICORR2
J _{corr}	Densidad de corriente de corrosión [mA/cm ²]
J _{i,d}	Densidad de corriente límite de corrosión
m	Relación $m_1 = (1/2)(1/b_a - 1/b_c)$ para el método de Bandy [mV ⁻¹]

SIMBOLO

SIGNIFICADO

mpy	Milipulgadas por año (para la velocidad de corrosión) [m in]
n	Número de pares de datos de potencial (E) y corriente (I)
n ⁿ	Número natural (n ⁿ = 1,2,...)
pH	Potencial de hidrógeno
p'	Sobrepotencial (E - E _{corr}) [mV]
P	Relación de P = 2.303 * ΔE [mV]
P.E.	Peso equivalente de la especie que se corroe [gramos]
P(ΔE)	Polinomio de enésimo grado en la variable ΔE, sin el término conocido
R _p '	Valor de la pendiente obtenida al graficar potencial frente a I _a (R' = ΔP'/ΔI' _a) [mA]
R	Constante de la relación R1/F
R ⁿ	Resistencia eléctrica entre los electrodos de trabajo y referencia
Re(Z;)	Parte real de la impedancia compleja faradaica
R _p	Resistencia de polarización (Impedancia a la frecuencia 0)
R _s	Resistencia de la disolución
R _t	Resistencia a la transferencia de carga
S	Area superficial de la muestra en contacto con la solución
T	Temperatura [°K]
w	Valor de estimación para el método analítico de Mansfeld
w ^o	Valor inicial de estimación para el método analítico de Mansfeld
Z	Impedancia
Zi	Impedancia faradaica
α	Factor geométrico
α'	Valor de la relación α' = exp(2.303 D/ba)
β'	Valor de la relación β' = exp(-2.303 D/bc)
δ, δ _a	Porcentaje de error en el cálculo de la velocidad de corrosión según el método de cálculo de Bandy
ΔE	Valor de la relación ΔE = E - E _{corr} [mV]
η	Potencial [mV]
ω	Frecuencia de la señal de corriente alterna
ω _{max}	Frecuencia máxima de la señal de corriente alterna