



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CORROSIÓN

MODELADO COMPUTACIONAL POR EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO
DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIADINÁMICA DEL ACERO INOXIDABLE
TIPO 304 EN MEDIO ÁCIDO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
RICARDO ANTONIO ESCOBEDO CASTRO

TUTOR
RODRIGO MAYÉN MONDRAGÓN
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., FEBRERO 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Juan Genescá Llongueras
Secretario: Dr. Rodrigo Montoya López
1er. Vocal: Dr. Rodrigo Mayén Mondragón
2do. Vocal: M.I. Vianey Torres Mendoza
3er. Vocal: Dra. Nora Aleyda García Gómez

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

TUTOR DE TESIS:

Rodrigo Mayén Mondragón

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la enorme confianza y apoyo al Dr. Rodrigo Mayen Mondragón, ya que sin sus valiosas aportaciones y el tiempo dedicado a este trabajo no se hubiera podido realizar.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por compartir su conocimiento, experiencia y consejos.

Al Dr. Rodrigo Montoya López por compartir su conocimiento y por todos los desafíos que me puso en las clases de maestría.

A mis padres, hermanos y mis amigos que me han apoyado de forma incondicional.

INDICE

INTRODUCCIÓN.	4
RESUMEN.	4
OBJETIVO.	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	5
JUSTIFICACIÓN.	6
HIPÓTESIS.	8
1 MARCO TEÓRICO.	10
1.1 CORROSIÓN.	10
1.1.1 PÉRDIDAS ECONÓMICAS ORIGINADAS POR LA CORROSIÓN.	10
1.1.2 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN.	11
1.2 PASIVIDAD.	16
1.3 POLARIZACIÓN.	16
1.3.1 CURVA DE POLARIZACIÓN.	17
1.3.2 POLARIZACIÓN ANÓDICA.	17
1.4 ACERO INOXIDABLE.	19
1.4.1 CLASES Y TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES.	19
1.4.2 EFECTOS DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN.	21
1.5 MODELO DE D.D. MACDONALD (ANALÍTICO).	25
1.6 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF).	30
1.6.1 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MEF.	30
1.6.2 TÉRMINOS COMUNES UTILIZADOS EN EL MEF.	31
1.6.3 SIMULACIÓN EN FLEXPDE.	32
2 METODOLOGÍA.	35
2.1 MODELADO EN DOS DIMENSIONES.	35
2.1.1 CONSIDERACIONES Y/O PREMISAS.	35
2.1.2 DELIMITACIÓN DEL DOMINIO.	35
2.1.3 CONDICIONES DE FRONTERA PARA ECUACIONES DE TRANSPORTE.	36
2.1.4 CONDICIONES DE FRONTERA PARA LA MALLA MÓVIL.	37
2.1.5 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR ANALÍTICO DE LA CAPA DE ÓXIDO UTILIZANDO EL MODELO DE MACDONALD.	37
2.2 MODELADO EN UNA DIMENSIÓN.	38
2.2.1 CONSIDERACIONES Y/O PREMISAS.	38
2.2.2 DELIMITACIÓN DEL DOMINIO.	38
2.2.3 CONDICIONES DE FRONTERA PARA ECUACIONES DE TRANSPORTE.	39
2.2.4 CONDICIONES DE FRONTERA PARA LA MALLA MÓVIL.	39
2.2.5 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR ANALÍTICO DE LA CAPA DE ÓXIDO UTILIZANDO EL MODELO DE MACDONALD	40
2.3 PARÁMETROS ADIMENSIONALES	41

3	RESULTADOS Y ANÁLISIS.	44
3.1	MODELADO EN DOS DIMENSIONES.	44
3.2	MODELADO EN UNA DIMENSIÓN.	45
3.2.1	CRECIMIENTO DE CAPA DE ÓXIDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	46
3.2.2	DENSIDAD DE CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	48
3.2.3	FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	50
3.2.4	COMPARATIVO DEL FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO.	52
3.2.5	PARÁMETROS ADIMENSIONALES	53
3.2.6	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO NUMÉRICO DE CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO RESPECTO A DIFERENTES PARÁMETROS QUE PUEDEN SER EXPERIMENTALMENTE MANIPULADOS.	54
3.2.7	SENSIBILIDAD DE VARIABLES.	56
4	CONCLUSIONES.	59
5	BIBLIOGRAFÍA.	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	ESQUEMA DE FORMAS COMUNES DE CORROSIÓN.....	13
FIGURA 1.2	POLARIZACIÓN DEL HIERRO EN ÁCIDO.....	17
FIGURA 1.3	CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA PARA UN MATERIAL QUE PRESENTA UN COMPORTAMIENTO ACTIVO-PASIVO.	18
FIGURA 2.1	DELIMITACIÓN DEL DOMINIO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN DOS DIMENSIONES	35
FIGURA 2.2	DOMINIO CONSIDERADO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN DOS DIMENSIONES	36
FIGURA 2.3	DELIMITACIÓN DEL DOMINIO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN UNA DIMENSIÓN.....	38
FIGURA 2.4	DOMINIO CONSIDERADO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN UNA DIMENSIÓN.....	39
FIGURA 3.1	GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE CAPA DE ÓXIDO (ANALÍTICO).....	46
FIGURA 3.2	GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO (NUMÉRICO).....	46
FIGURA 3.3	GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).	47
FIGURA 3.4	GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (ANALÍTICA).....	48
FIGURA 3.5	GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (NUMÉRICA).	48
FIGURA 3.6	GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (ANALÍTICA Y NUMÉRICA).	49
FIGURA 3.7	GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (ANALÍTICO).....	50
FIGURA 3.8	GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (NUMÉRICO).	50
FIGURA 3.9	GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).	51
FIGURA 3.10	GRÁFICA COMPARATIVA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO A DIFERENTES VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).....	52
FIGURA 3.11	SENSIBILIDAD DEL CAMBIO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO.	56
FIGURA 3.12	SENSIBILIDAD DEL CAMBIO DE DENSIDAD DE CORRIENTE	56

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1	CLASIFICACIÓN AISI DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.	24
TABLA 1.2	TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS Y SU EQUIVALENCIA UNS.	24
TABLA 3.1	SENSIBILIDAD DE VARIABLES.	55

RESUMEN
OBJETIVO
OBJETIVOS ESPECÍFICOS
JUSTIFICACIÓN
HIPÓTESIS

INTRODUCCIÓN.

RESUMEN.

La presente tesis aborda sobre el desarrollo de un modelo computacional del crecimiento electroquímico de la capa de óxido de una superficie de acero inoxidable tipo 304 inmersa en medio ácido, utilizando el método del elemento finito con la técnica de malla móvil en la plataforma FlexPDE.

Este trabajo esta descrito en cinco capítulos, los cuales se describen a continuación:

En el primer capítulo se presenta el marco teórico, el cual contiene la información para poder dar fundamento al modelado computacional realizado. El capítulo incluye los conceptos más importantes para comprender el contexto de este, además que introduce el valioso modelo analítico desarrollado por D. D. Macdonald que se utilizará para validar los datos del modelo numérico.

En el segundo capítulo presenta la metodología utilizada para el modelado computacional, en cual incluye las premisas utilizadas, delimitación y montado del modelo.

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos del modelado computacional y la comparativa con el modelo analítico, así como una tabla de estudio de la sensibilidad del modelo numérico a parámetros experimentalmente manipulables.

En los capítulos cuarto y quinto, se presenta el análisis de los resultados y las conclusiones del modelado computacional, va a centrarse en profundizar en los resultados obtenidos y la disertación del trabajo realizado.

OBJETIVO.

Desarrollar un modelo numérico para predecir, por el método de elemento finito el crecimiento electroquímico de la capa de óxido en una superficie de acero inoxidable tipo 304 inmersa en medio ácido y realizar la validación del modelo numérico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Revisar el modelo analítico de transporte que existe en la literatura y que se utilizará para validar los datos del modelo numérico.
- Implementar el modelo numérico de transporte en dos dimensiones – 2D – y una dimensión -1D- en la plataforma FlexPDE utilizando la técnica de Malla Móvil para simular el crecimiento electroquímico de capa de óxido sobre una superficie metálica en medio ácido.
- Adimensionalizar los parámetros del modelo 1D para agilizar el cálculo numérico.
- Validar los resultados del modelo numérico 1D realizando un comparativo con el modelo analítico
- Revisar la sensibilidad del modelo numérico de crecimiento electroquímico respecto a los diferentes parámetros que pueden ser experimentalmente manipulados.

JUSTIFICACIÓN.

El acero inoxidable es el material preferido en sistemas expuestos en ambientes corrosivos por encima del acero al carbono, principalmente por su resistencia a la corrosión. En las industrias de alimentos y farmacéutica es el material más utilizado, donde trazas de corrosión pueden generar grandes pérdidas de material o riesgos de salud en los productos terminados por falta de inocuidad por no cumplir las buenas prácticas de manufactura.

Los defectos, imperfecciones o contaminación existentes en la superficie del acero inoxidable inducidos durante su fabricación, maquinación o manipulación pueden interferir en el proceso de formación de la capa pasiva, por lo cual el material requiere un procedimiento detallado de limpieza para lograr una apropiada calidad superficial. Dicho procedimiento dependerá del proceso de fabricación y manipulación al que se expuso el material, la corrosividad del ambiente al que estará expuesto, los requisitos higiénicos del usuario final. Esta limpieza final del acero inoxidable suele realizarse por métodos químicos y la formulación depende también de los diferentes tipos de contaminantes que se requiera eliminar.

La limpieza ácida es uno de los métodos de limpieza química más utilizados para mejorar la pasivación del acero inoxidable. Sin embargo, es un procedimiento delicado y deben de cuidarse los parámetros de la limpieza ya que de lo contrario puede generar daños irreversibles al material. Por un lado, es necesario aplicar al material un potencial eléctrico que facilite la oxidación de la capa superficial del acero inoxidable, pero al mismo tiempo, se debe de cuidar que este potencial no supere el potencial de transpasivación, ya que en caso de sobrepasar este punto se propiciará una corrosión localizada en la superficie del material.

Debido a lo anterior, aunado a que actualmente existen publicados pocos modelos analíticos para representar el crecimiento electroquímico de capas de óxido en superficies metálicas y, adicionalmente, que dichos modelos hacen una serie de consideraciones que les permitan derivar una solución, el estudio del fenómeno de pasivación de materiales metálicos mediante la simulación matemática con métodos numéricos, como una herramienta que puede optimizar los procesos actualmente implementados por la industria, especialmente cuando se opera bajo condiciones más allá de los límites impuestos por las soluciones analíticas de los modelos existentes. Por ello, el presente proyecto encuentra de gran interés el modelar numéricamente, el crecimiento electroquímico de la capa de óxido sobre un acero inoxidable

tipo 304 en presencia de un electrolito ácido por el método del elemento finito, utilizando la técnica de malla móvil.

Aunque es conocida la problemática que el método del elemento finito tiene para trazar su malla sobre dominios o geometrías bidimensionales con una alta relación de aspecto, especialmente considerando crecimiento de capas nanométricas de óxido, el trabajo con modelos unidimensionales y con parámetros adimensionalizados que permite al método abordar tales fenomenologías y trabajar efectivamente para generar las soluciones buscadas.

HIPÓTESIS.

Incorporando los mecanismos de crecimiento de transporte de masa de especies a través de una película superficial de óxido a un modelo matemático bidimensional aproximado numéricamente con el método del elemento finito, y posteriormente reduciendo las dimensiones del modelo a 1D, así como adimensionalizando los parámetros de dicho modelo, se podrá simular numéricamente el crecimiento electroquímico de la capa de óxido de cromo sobre una superficie de acero inoxidable tipo 304 anódicamente polarizada. Se obtendrá la distribución de especies químicas a través de dicha capa de óxido, así como el cambio de espesor de la capa en función del tiempo. El modelo numérico desarrollado será menos restrictivo y por tanto tendrá mayor aplicabilidad que las soluciones analíticas actualmente reportadas en la literatura especializada.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

- 1.1 CORROSIÓN
- 1.2 PASIVIDAD
- 1.3 POLARIZACIÓN
- 1.4 ACERO INOXIDABLE
- 1.5 MODELO DE D.D. MACDONALD (ANÁLITICO)
- 1.6 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF)

1 MARCO TEÓRICO.

1.1 CORROSIÓN.

La corrosión es un fenómeno de permanente interés e importancia tecnológica siempre vigente, por las pérdidas económicas que ocasiona, si se estudian los procesos que participan de la corrosión de un material se contribuye a mantenerla bajo control.

Se puede decir que la corrosión se define de forma general como la destrucción o deterioro de un material debido a la reacción con su entorno. Conforme más se ha profundizado en su estudio, esta definición se ha ido complementando, dando algunos ejemplos:

“La corrosión es el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) o sus propiedades debido a la reacción con su medio ambiente”, (NACE Internacional, 2004).

“Se pueden considerar que el termino de corrosión metálica abarca todas las interacciones de un metal o aleación (sólido o líquido) con su medio ambiente, independientemente si se realiza de forma deliberada y beneficiosa o accidental y perjudicial” (Shreir, 2010).

“La corrosión es la interacción fisicoquímica entre un material metálico y su entorno que da como resultado cambios en las propiedades del metal y que puede conducir a un deterioro funcional significativo del metal, el medio ambiente o el sistema técnico, del cual estos forman parte” (International Organization for Standardization, 2020).

1.1.1 Pérdidas económicas originadas por la corrosión.

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costos necesarios para la reposición de equipo, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión.

A continuación, se listan algunos costos relacionados con la corrosión.

- **Mantenimiento, reparación y/o reemplazo.**

Si en el diseño inicial de un sistema no se considera de forma adecuada la corrosión, puede ocasionar paros no programados, así como la necesidad de realizar mantenimientos, reparaciones y/o reemplazo de piezas dañadas para mantener el sistema en operación. El costo de estos factores por lo general excede el costo de evitar la corrosión durante la etapa de diseño, esto mediante la

selección de un material más resistente, cambios en las condiciones de operación del sistema o la aplicación de medidas de control.

- ***Contaminación del producto.***

Para algunas industrias, la contaminación de un insumo debido a productos de corrosión entrando a la corriente del proceso puede ser muy nociva. Esto es particularmente para las industrias farmacéuticas y/o de alimentos, entre otras. El costo directo de este tipo de contaminación es la pérdida de valor de los productos contaminados.

- ***Pérdida de producción y tiempo por paro.***

Una vez que ocurre un daño en un sistema por corrosión y se requiere realizar mantenimientos y/o reparaciones, por lo general es necesario parar la producción. El paro parcial o total de un sistema impacta en la pérdida o reducción de ingresos a la planta, resultando en un gran impacto económico. Es importante mencionar que los costos pueden aumentar por el paro y arranque.

- ***Pérdida de Producto.***

De igual forma la pérdida de producto debido a fugas en un sistema puede tener significantes costos, directos e indirectos. Los costos directos incluyen el valor del producto en sí, el costo de reparaciones y los costos asociados al tiempo por falta de producción, incluyendo el paro de la planta y el restablecimiento de operación o arranque.

- ***Accidentes.***

Si en un sistema no se previene, se monitorea y se controla la corrosión puede causar graves accidentes, resultando en lesiones a personas y pérdida de vidas. Los costos de accidentes relacionados con la corrosión tienen consecuencias económicas directas para cubrir esas pérdidas, así como otros costos indirectos e implicaciones sociales.

1.1.2 Clasificación de la corrosión.

La corrosión se produce en varias formas muy diferentes. La clasificación generalmente se basa en uno de tres factores:

- ***Naturaleza del corrosivo.***

La corrosión se puede clasificar como "húmeda" o "seca". Para la primera se necesita un líquido o humedad, y la corrosión seca generalmente implica una reacción con gases a alta temperatura.

- ***Mecanismo de corrosión.***

Esto implica reacciones electroquímicas o químicas.

- ***Apariencia del metal corroído.***

La clasificación por apariencia es útil en el análisis de fallas, se basa en la identificación de formas de corrosión por observación visual simple o con aumento. La morfología del ataque es la base para la clasificación. Se pueden identificar las siguientes formas de corrosión húmeda en función de la apariencia del metal corroído (Ver Figura 1.1):

- Corrosión uniforme o general.
- Corrosión galvánica.
- Corrosión por picaduras.
- Corrosión por hendiduras (crevice).
- Corrosión por erosión incluyendo cavitación y fricción.
- Corrosión selectiva o desaleante, incluida la deszincificación y la corrosión grafitica.
- Agrietamiento asistido por el medio ambiente, incluido el agrietamiento por corrosión bajo tensión, la fatiga por corrosión y el daño por hidrógeno.

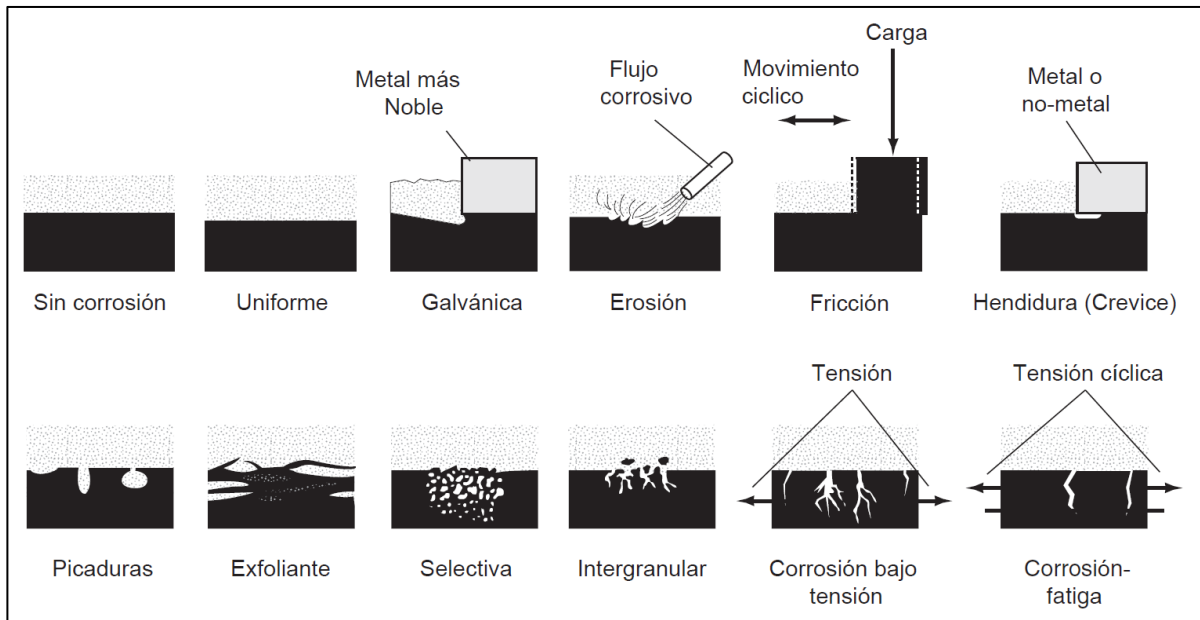


FIGURA 1.1 ESQUEMA DE FORMAS COMUNES DE CORROSIÓN. (ASM International, 2000)

A continuación, se describen de forma general las siguientes formas de corrosión.

a) Corrosión Uniforme o General.

La corrosión uniforme o general, que es la forma más simple de corrosión, es una tasa uniforme de pérdida de metal sobre la superficie expuesta. Generalmente se considera como una pérdida de metal debido al ataque químico o la disolución del componente metálico en iones metálicos.

b) Corrosión Galvánica.

La corrosión galvánica tiene lugar cuando dos metales diferentes aparecen en contacto eléctrico entre sí y en contacto con un medio agresivo en que pueda tener lugar el mecanismo electroquímico de corrosión. Cuando estos materiales metálicos son conectan eléctricamente y se colocan en una solución conductora (electrolito), existe un potencial eléctrico, esta diferencia de potencial proporcionará una fuerza impulsora más fuerte para la disolución del material menos noble (eléctricamente más negativo) y también reducirá la tendencia a la disolución del metal más noble.

Se consideran necesarias diferencias de potencial mínimas del orden de 100-130 mV para que el fenómeno galvánico sea importante.

c) Corrosión por Picaduras.

La corrosión por picaduras constituye el caso límite en cuanto a localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta. Esto no resta gravedad a este tipo de corrosión, ya que, en general, el ataque profundiza con mucha mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme.

En general, los fenómenos de ataque localizado y en particular los relativos a corrosión por picadura aparecen como consecuencia de una heterogeneidad, bien en la superficie del metal o en el electrolito en su contacto que origina diferencias de potencial en la superficie. Estas heterogeneidades pueden ser de tipo macroscópico o microscópico y facilitan el inicio o el desarrollo de la picadura.

d) Corrosión por Hendiduras (Crevice).

La corrosión por hendiduras (crevice) es un tipo localizado de corrosión que ocurre dentro o junto a espacios estrechos o aberturas formadas por contacto de metal con metal o de metal con no metal. Es el resultado de diferencias locales en las concentraciones de oxígeno, depósitos asociados en una superficie metálica donde se pueden acumular pequeñas cantidades de líquido y estancarse.

La corrosión por hendiduras (crevice) puede tener lugar en cualquier metal y en cualquier ambiente corrosivo. Sin embargo, los metales como el aluminio y los aceros inoxidables que dependen de la película de óxido de su superficie para resistir la corrosión son particularmente propensos a la corrosión por hendiduras (crevice).

e) Corrosión Intergranular.

La corrosión intergranular es un tipo especializado de ataque que tiene lugar en los límites de grano de un metal. El material del límite del grano, que es un área limitada, actúa como ánodo y el área más grande de granos actúa como cátodo. Esto da como resultado el flujo de energía desde el área del ánodo pequeño al área del cátodo grande, lo que provoca un ataque rápido que penetra profundamente en el metal.

La región límite de grano es un área de desajuste cristalográfico entre las estructuras ordenadas dentro de los granos adyacentes. Debido a esto, es un poco más activo químicamente que el grano.

Bajo ciertas condiciones, los límites de grano permanecen muy reactivos; y bajo condiciones corrosivas, el ataque a lo largo de los límites de grano resulta una corrosión intergranular.

Los factores que contribuyen al aumento de la reactividad de las áreas de límite de grano son:

- Segregación de elementos o compuestos específicos, como en aleaciones de aluminio o aleaciones de níquel-cromo.
- Enriquecimiento de uno de los elementos de aleación en el límite de grano, como en el latón.
- Agotamiento del elemento resistente a la corrosión en el límite de grano, como en los aceros inoxidable.

Todos los factores que conducen a la corrosión intergranular son el resultado de la exposición térmica de los metales, como en la soldadura, el alivio de tensión y otros tratamientos térmicos.

f) Corrosión por Fricción.

La corrosión por fricción se denomina al deterioro que se produce en la intercara entre dos superficies en contacto, una de ellas al menos metálica, en contacto con el aire húmedo cuando tiene lugar un desplazamiento relativo de una respecto a la otra que suele ser de muy pequeña magnitud y originado generalmente por vibraciones.

g) Corrosión por Erosión.

La corrosión por erosión se denomina al deterioro causado por fluidos, principalmente líquidos con o sin sólidos en suspensión que se desplazan por encima de un cierto valor de velocidad sobre una superficie metálica. El ataque aumenta al aumentar la velocidad del fluido y se debe al levantamiento por erosión, de capas protectoras e incluso material como consecuencia del impacto de múltiples partículas de líquido o sólido.

h) Corrosión por Cavitación.

La corrosión por cavitación se produce cuando un elemento metálico aparece en contacto con líquidos y está sometido a vibración o el líquido circula a muy alta velocidad y debe considerarse como un caso extremo de corrosión-erosión.

1.2 PASIVIDAD.

Se puede entender por pasividad la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

La pasivación es consecuencia de dos fenómenos:

- a) La formación de una capa de productos óxido de muy pequeño espesor, pero compacta: adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio.
- b) La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, adsorbidas sobre la superficie metálica.

1.3 POLARIZACIÓN.

El cambio de potencial en la superficie de un metal debido a un flujo de corriente se llama polarización. En una celda de corrosión, el ánodo y el cátodo están sujetos a polarización de grado variable.

La resistencia en un circuito depende de una serie de factores, incluida la resistividad del medio, las películas superficiales y el metal en sí. Las relaciones entre las reacciones de polarización en cada semicelda se representan en la Figura 1.2. La intersección de las dos líneas de polarización (curvas) se aproxima mucho a la corriente de corrosión (i_{corr}) y los potenciales de celda combinados para la situación de corrosión libre.

Una vez que se determina la corriente de corrosión, la densidad de corriente de corrosión se puede calcular determinando el área de la superficie. Usando las leyes de Faraday, se puede determinar una tasa de corrosión en términos de pérdida de metal por unidad de tiempo. Sin embargo, los datos de polarización pueden ser más útiles que simplemente estimar las tasas de corrosión. El grado de polarización puede ayudar a predecir el tipo y la gravedad de la corrosión. A medida que aumenta la polarización, disminuye la corrosión. La polarización puede ser preferible a las reacciones catódicas o anódicas. Comprender la influencia de los cambios en el medio sobre la polarización puede ofrecer información sobre el control de la corrosión.

Hay tres causas básicas de polarización: concentración, activación y caída óhmica de potencial.

La polarización por concentración es el efecto resultante del exceso de una especie que impide el proceso de corrosión, o con el agotamiento de una especie crítica para el proceso de corrosión;

La polarización por activación es el resultado de un paso de control de velocidad dentro de la reacción de corrosión.

La caída óhmica de potencial es el cambio en el voltaje asociado con los efectos del medio ambiente y el circuito de corriente entre los sitios del ánodo y el cátodo.

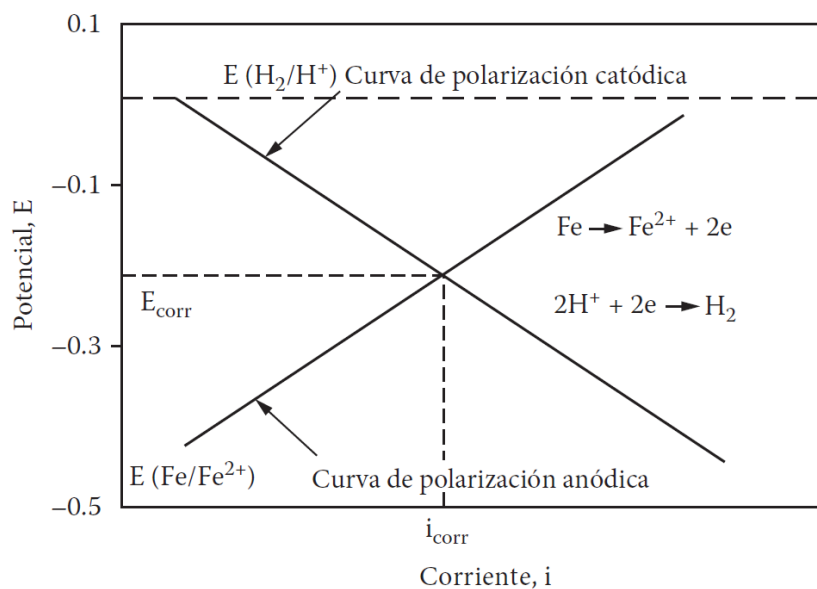


FIGURA 1.2 POLARIZACIÓN DEL HIERRO EN ÁCIDO. (Schweitzer P. , 2010)

1.3.1 Curva de polarización.

La curva de polarización es una gráfica de densidad de corriente vs potencial de electrodo para una combinación específica de electrodo-electrolito.

1.3.2 Polarización anódica.

El comportamiento activo-pasivo se representa esquemáticamente mediante la curva de polarización anódica, como se muestra en la Figura 1.3. Comenzando en la base de la gráfica, la curva comienza con una corriente que aumenta gradualmente como se esperaba. Sin embargo, en el punto "A" hay un efecto

polarizador dramático que deja caer la corriente a un punto donde la corrosión se detiene esencialmente. A medida que este potencial aumenta aún más, hay pocos cambios en el flujo de corriente hasta la siguiente etapa crítica "B", donde se produce una ruptura de la película pasiva y la corriente comienza a aumentar nuevamente.

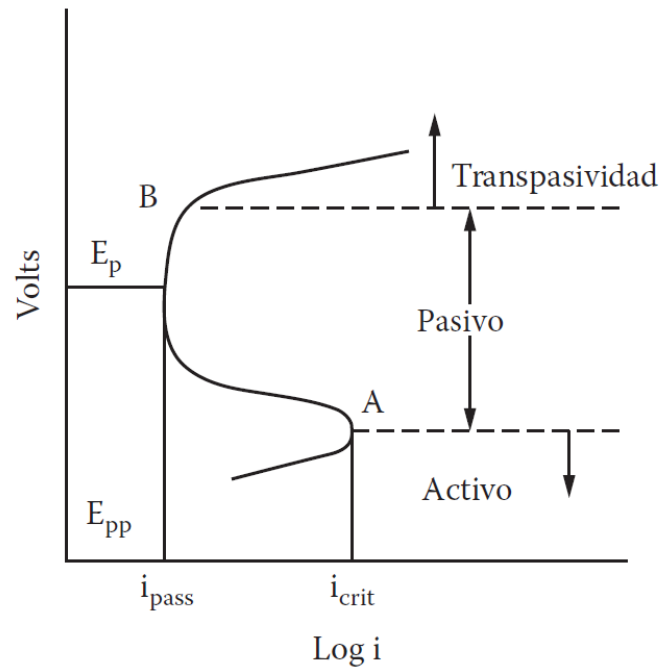


FIGURA 1.3 CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA PARA UN MATERIAL QUE PRESENTA UN COMPORTAMIENTO ACTIVO-PASIVO. (Schweitzer P. , 2010)

1.4 ACERO INOXIDABLE.

1.4.1 Clases y tipos de aceros inoxidable.

Hay cinco clases principales de aceros inoxidables, designados de acuerdo con su estructura cristalográfica. Cada clase consiste en varias aleaciones de composición algo diferente que tienen propiedades físicas, magnéticas y de corrosión relacionadas. Estos recibieron números de tipo por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI, por su siglas en inglés). En la década de 1970 se introdujo el Sistema de Numeración Unificado (UNS, por su siglas en inglés) para incluir todas las aleaciones, incluidos los aceros inoxidables (Ver Tablas 1.1 y 1.2).

Las cinco clases principales de aceros inoxidables son martensíticos, ferríticos, austeníticos, endurecibles por precipitación y dúplex.

- **Aceros Inoxidables Martensíticos.** El nombre de la primera clase deriva de la fase análoga de martensita en aceros al carbono. La martensita se produce por una transformación de fase de tipo cizallamiento al enfriar un acero rápidamente desde la región de austenita del diagrama de fase. Es el componente característicamente duro de los aceros al carbono templados, así como de los aceros inoxidables martensíticos.

De forma general los aceros inoxidables contienen del 12% al 17% de cromo y adiciones menores de otros elementos, pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, son magnéticos, tienen relativa resistencia mecánica y moderada resistencia a la corrosión en ambientes no muy agresivos.

- **Aceros Inoxidables Ferríticos.** Los aceros ferríticos llevan el nombre de la fase de ferrita análoga, o componente de hierro relativamente puro de los aceros al carbono enfriados lentamente desde la región de austenita. La fase de ferrita, o alfa, para el hierro puro es la fase estable existente por debajo de 910 °C. Para aleaciones de Cr-Fe con bajo contenido de carbono, la fase de austenita (o gamma) a alta temperatura existe solo hasta un 12% de Cr; por encima de este contenido de Cr, las aleaciones son ferríticas a todas las temperaturas hasta el punto de fusión. Se pueden endurecer moderadamente mediante trabajo en frío, pero no mediante tratamiento térmico.

De forma general los aceros inoxidable contienen del 12% al 30% de cromo, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, son magnéticos, tienen de moderada a buena resistencia a la corrosión dependiendo del contenido de cromo y del medio ambiente.

- **Aceros Inoxidables Austeníticos.** Los aceros inoxidable austeníticos llevan el nombre de la fase de austenita, o γ , que, para el hierro puro, existe como una estructura estable entre 910 °C y 1400 °C. Esta fase es cúbica y no magnética centrada en la cara, y se deforma fácilmente. Es la fase principal o única de los aceros inoxidable austeníticos a temperatura ambiente, existiendo como una estructura estable o metaestable dependiendo de la composición. El níquel aleado es en gran parte responsable de la retención de austenita en el enfriamiento de las aleaciones comerciales de Cr-Fe-Ni de altas temperaturas, con un aumento del contenido de níquel que acompaña a una mayor estabilidad de la austenita retenida. El Mn, Co, C y N aleados también contribuyen a la retención y estabilidad de la fase de austenita.

Los aceros inoxidable austeníticos pueden endurecerse mediante trabajo en frío, pero no mediante tratamiento térmico. En el trabajo en frío, pero no de otra manera, las aleaciones metaestables (por ejemplo, 201, 202, 301, 302, 302B, 303, 303Se, 304, 304L, 316, 316L, 321, 347, 348) se transforman en parte a la fase de ferrita (por lo tanto, el descriptor, " metaestable ") que tiene una estructura cúbica centrada en el enlace que es magnética. Esta transformación también explica una marcada tasa de endurecimiento del trabajo. Las aleaciones 305, 308, 309 y 309 S, por otro lado, se endurecen a una velocidad relativamente baja. Las aleaciones que contienen mayor contenido de cromo y níquel (por ejemplo 310, 310 S, 314) son esencialmente aleaciones austeníticas estables y no se transforman en ferrita ni se vuelven magnéticas cuando se deforman.

De forma general los aceros inoxidable de la serie 300 son aleaciones con alrededor de 18% de cromo y 8% de níquel, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, no son magnéticos, son altamente resistentes en ambientes neutros y oxidantes, así como en ambientes atmosféricos. Las aleaciones grado 304, 304L, 316 y 316L son las más comunes usadas.

- **Aceros Inoxidables Endurecibles por Precipitación.** Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación logran una alta resistencia y dureza a través del tratamiento térmico a baja temperatura después del enfriamiento a altas temperaturas. Estas aleaciones Cr–Fe contienen menos níquel del necesario para estabilizar la fase de austenita, y, además, contienen elementos de aleación, como aluminio o cobre, que producen una alta dureza a través de la formación y precipitación de compuestos intermetálicos a lo largo de planos de deslizamiento o límites de grano. Se aplican siempre que sea deseable la resistencia mejorada a la corrosión impartida por el níquel aleado o, lo que es más importante, cuando el endurecimiento de la aleación se realiza mejor después de las operaciones de mecanizado, utilizando un tratamiento térmico a baja temperatura.

En general estos aceros inoxidables son magnéticos, su resistencia a la corrosión es inferior a los grados austeníticos pero superior a los martensíticos y ferríticos.

- **Aceros Inoxidables Dúplex.** Los aceros inoxidables dúplex contienen austenita y ferrita, típicamente con la relación austenita:ferrita $\sim 60:40$. La microestructura mixta austenita-ferrita, que consiste en una matriz continua de ferrita con islas de austenita, se logra incluyendo en la composición un equilibrio de elementos que estabilizan la austenita y aquellos que estabilizan la ferrita.

En general estos aceros inoxidables tienen el doble de resistencia mecánica que los aceros austeníticos, son magnéticos, tienen buena ductilidad, no son endurecidos por tratamiento térmico, su resistencia a la corrosión es igual o superior a los aceros austeníticos en muchos medios.

1.4.2 Efectos de los elementos de aleación.

Los diferentes elementos de aleación tienen efectos específicos sobre las propiedades del acero inoxidable. Es el efecto combinado de todos los elementos de aleación, el tratamiento térmico y, en cierta medida, las impurezas que determinan el perfil de propiedades de un determinado grado de acero.

A continuación, se describen los principales elementos de aleación y sus efectos sobre la microestructura y las propiedades.

- **Cromo (Cr).** Este es el elemento de aleación más importante, ya que les da a los aceros inoxidable su resistencia básica a la corrosión. Todos los aceros inoxidable tienen un contenido de Cr de al menos 10.5% y la resistencia a la corrosión aumenta con el aumento del contenido de cromo. El cromo también aumenta la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y promueve una microestructura ferrítica.
- **Níquel (Ni).** La razón principal para la adición de níquel es promover una microestructura austenítica. El níquel generalmente aumenta la ductilidad y la tenacidad. También reduce la tasa de corrosión en el estado activo, por lo tanto, tiene ventajas en ambientes ácidos. En los aceros endurecidos por precipitación, el níquel también se utiliza para formar los compuestos intermetálicos que se utilizan para aumentar la resistencia. En los grados martensíticos, la adición de níquel combinada con un contenido de carbono reducido mejora la soldabilidad.
- **Molibdeno (Mo).** El molibdeno aumenta significativamente la resistencia a la corrosión uniforme y localizada. Aumenta un poco la resistencia mecánica y promueve fuertemente una microestructura ferrítica. Sin embargo, el molibdeno también aumenta el riesgo de formación de fases secundarias en aceros ferríticos, dúplex y austeníticos. En aceros martensíticos aumentará la dureza a temperaturas de temple más altas debido a su efecto sobre la precipitación del carburo.
- **Manganeso (Mn).** El manganeso se utiliza generalmente en aceros inoxidable con el fin de mejorar la ductilidad en caliente. Su efecto sobre el equilibrio ferrita/austenita varía con la temperatura: a baja temperatura, el manganeso es un estabilizador de austenita, pero a altas temperaturas estabilizará la ferrita. El manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno y se utiliza para obtener altos contenidos de nitrógeno en aceros inoxidable dúplex y austeníticos. El manganeso, como formador de austenita, también puede reemplazar parte del níquel en el acero inoxidable.
- **Silicio (Si).** El silicio aumenta la resistencia a la oxidación, tanto a altas temperaturas como en soluciones fuertemente oxidantes a temperaturas más bajas. Promueve una microestructura ferrítica y aumenta la resistencia.
- **Carbono (C).** El carbono es un formador fuerte de austenita que también aumenta significativamente la resistencia mecánica. También reduce la resistencia a la corrosión intergranular causada por la formación de carburo, que era un problema en los primeros aceros inoxidable. Los grados modernos no sufren corrosión intergranular debido al bajo contenido de carbono. En los aceros

inoxidables ferríticos, el carbono reducirá fuertemente tanto la tenacidad como la resistencia a la corrosión. En los aceros martensíticos, el carbono aumenta la dureza y la resistencia, pero disminuye la tenacidad.

- **Nitrógeno (N).** El nitrógeno es un formador de austenita muy fuerte que también aumenta significativamente la resistencia mecánica. El nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión localizada, especialmente en combinación con molibdeno. En los aceros inoxidables ferríticos, el nitrógeno reducirá fuertemente la tenacidad y la resistencia a la corrosión. En los aceros martensíticos, el nitrógeno aumenta tanto la dureza como la resistencia, pero reduce la tenacidad.
- **Azufre (S).** El azufre se añade a ciertos aceros inoxidables, los grados de mecanizado libre, con el fin de aumentar la maquinabilidad. En los niveles presentes en estos grados, el azufre reducirá ligeramente la resistencia a la corrosión, la ductilidad, la soldabilidad y la conformabilidad.

TABLAS

Clase	Clasificación AISI	Componentes dominantes
Austeníticos	Serie 200	Cr, Ni y Mn
	Serie 300	Cr y Ni

TABLA 1.1 CLASIFICACIÓN AISI DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS. (American Iron and Steel Institute, 2020)

Tipo	Equivalente UNS	Tipo	Equivalente UNS
201	S20100	310	S31000
202	S20200	310S	S31008
205	S20500	314	S31400
301	S30100	316	S31600
302	S30200	316L	S31603
302B	S30215	316F	S31620
303	S30300	316N	S31651
303Se	S30323	317	S31700
304	S30400	317N	S31703
304L	S30403	317LMN	S31726
302HQ	S30430	321	S32100
304N	S30451	330	N08330
305	S30500	347	S34700
308	S30800	348	S34700
309	S30900	384	S38400
309S	S30908		

TABLA 1.2 TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS Y SU EQUIVALENCIA UNS. (American Iron and Steel Institute, 2020)

1.5 MODELO DE D.D. MACDONALD (ANALÍTICO).

Un Modelo de Defecto Puntual para Películas Pasivas Anódicas - I. Cinética de crecimiento de la Película. (Macdonald, D.D., 1981)

En general, se cree que la pasividad se debe a la formación de una película tridimensional (generalmente una película de óxido) en una superficie metálica. Experimentalmente, se encuentra que la cinética de crecimiento de la película puede seguir una de las dos leyes siguientes.

$$L = A + B \ln t \text{ (ley logaritmica)} \quad [1.1]$$

$$1/L = C - D \ln t \text{ (ley logaritmica inversa)} \quad [1.2]$$

Donde L es el espesor de la película pasiva y t es el tiempo.

El modelo presenta una solución analítica para dar cuenta de la cinética de crecimiento electroquímico de una película pasiva en una superficie metálica.

El modelo se basa en lo siguiente:

- Siempre que el potencial externo V_{ext} , sea más noble que el potencial de flade se formará una película pasiva continua en la superficie de un metal.
- La película pasiva contiene una alta concentración de defectos puntuales.
- La película pasiva se comporta como un “semiconductor incipiente”.
- El control de velocidad para procesos que involucran vacancias de metal V_M^x y vacancias de oxígeno V_O^{\cdot} (crecimiento de la película) es el transporte de las vacancias a través de la película. Esta suposición implica que el metal y las vacancias de oxígeno están en sus estados de equilibrio en las interfases metal/película y película/solución.

En la interfase metal/película (m/f) ocurren dos reacciones:



Donde, m es el átomo de metal en el metal y M_M es el catión metálico en la película

En la interfase película/solución (f/s) ocurren dos reacciones:



Donde, $M^{x+}(aq)$ es el catión metálico hidratado en la solución electrolítica

Se puede observar que las vacancias de iones de oxígeno se producen en la interfase metal/película (m/f), pero se consumen en la interfase película/solución (f/s). Como resultado, las vacancias de iones de oxígeno se difunden desde la interfase metal/película(m/f) a película/solución (f/s). Argumentos similares muestran que $V_{M^{x+}}$ se difunde desde la interfase película/solución (f/s) a la interfase metal/película (m/f), los cationes metálicos se difunden desde la interfase metal/película (m/f) a película/solución (f/s).

La difusión $V_{O^{\cdot-}}$ (equivalente en magnitud a difusión de anión oxígeno, pero en dirección contraria) resulta en el crecimiento de óxido, mientras que la difusión de $V_{M^{x+}}$ (equivalente en magnitud a difusión de catión metálico, pero en dirección contraria) resulta solamente en la disolución del metal.

La difusión $V_{O^{\cdot-}}$ da como resultado el crecimiento de la película, el problema de calcular la cinética de crecimiento de la película es equivalente a calcular la tasa de difusión $V_{O^{\cdot-}}$.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\Omega}{N_v} J_{V_{O^{\cdot-}}} \quad [1.7]$$

Donde, $\frac{dL}{dt}$ es la tasa de crecimiento de la película, Ω es el volumen molar de óxido, N_v es el número de Avogadro y $J_{V_{O^{\cdot-}}}$ es el flux de $V_{O^{\cdot-}}$ por unidad de área por unidad de tiempo.

Es posible calcular la tasa de difusión de una especie cargada en presencia de gradientes de concentración y potencial. El resultado viene dado por las siguientes ecuaciones (Ec. 1.8 – 1.19):

$$J_{V_{O^{\cdot-}}} = 2KD_{V_{O^{\cdot-}}} * \frac{C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)} \exp(2KL) - C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)}}{\exp(2KL) - 1} \quad [1.8]$$

Donde:

$$K = \frac{F\epsilon}{RT} \quad [1.9]$$

$$C_{V_{O^{2-}}(m/f)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{2F\phi_{m/f} - (2/x)\Delta G_{21}^\circ}{RT} \right) \quad [1.10]$$

$$C_{V_{O^{2-}}(f/s)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{\Delta G_{31}^\circ - 2F\phi_{f/s}}{RT} \right) - 4.606pH \quad [1.11]$$

$$A = 2KD_{V_{O^{2-}}} * \exp \left[-\frac{2F}{RT} (\alpha V_{ext} + \beta pH + \phi_{f/s}^\circ) + \frac{\Delta G_{31}^\circ}{RT} - 4.606pH \right] \quad [1.12]$$

$$B = \exp \left[\frac{2F}{RT} (V_{ext} + \phi_R) - \frac{2\Delta G_{21}^\circ}{xRT} - \frac{\Delta G_{31}^\circ}{RT} + 4.606pH \right] \quad [1.13]$$

$$\phi_{f/s} = \alpha * V_{ext} + \beta * pH + \phi_{f/s}^\circ \quad [1.14]$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{A(B-1)}{\exp(2KL) - 1} \quad [1.15]$$

Para $L \geq 5 \text{ \AA}$

$$L = \frac{1}{2K} [\ln 2KA(B-1) + \ln t] \quad [1.16]$$

$$i = \frac{FN_v}{K\Omega} t^{-1} \quad [1.17]$$

Para $L < 5 \text{ \AA}$

$$L = \left[\frac{A(B-1)}{K} t \right]^{1/2} \quad [1.18]$$

$$i = 2F \frac{N_v}{\Omega} * 1/2 \left[\frac{A(B-1)}{K} \right]^{1/2} t^{1/2} \quad [1.19]$$

Simbología:

A = Constantes

B = Constantes

$C_{V_{O^{\cdot}}(f/s)}$ = Concentración de vacancias de oxígeno (película/solución)

$C_{V_{O^{\cdot}}(m/f)}$ = Concentración de vacancias de oxígeno (metal/película)

$D_{V_{O^{\cdot}}}$ = Coeficiente de difusión de vacancias de oxígeno a través de la película

$\frac{dL}{dt}$ = Tasa de crecimiento de la película

F = Constante de Faraday

i = Densidad de corriente

$J_{V_{O^{\cdot}}}$ = Flux de vacancias de oxígeno

L = Espesor de película de óxido

N_v = Número de Avogadro

pH = Potencial de Hidrógeno del electrolito

R = Constante universal de los gases

t = Tiempo

T = Temperatura

V_{ext} = Potencial externo aplicado entre electrodo de trabajo y electrodo de referencia

$\phi_{f/s}$ = Caída de potencial en interfase película/ solución

$\phi_{f/s}^{\circ}$ = Caída de potencial en interfase película / solución estándar

ϕ_R = Potencial de electrodo de referencia

α = Coeficiente de dependencia de $\phi_{f/s}$ con V_{ext}

β = Coeficiente de dependencia de $\phi_{f/s}$ con pH

Ω = Volumen molar de óxido

ϵ = Intensidad del campo eléctrico a través de la capa de óxido

ΔG_{21}° = Energía libre de Gibbs estándar para la transición de un átomo de metal dentro del metal a un ion metálico dentro de la película.

ΔG_{31}° = Energía libre de Gibbs estándar para la reacción de combinación de vacancias de oxígeno dentro de la película con el electrolito

Para obtener la ecuación del flux [1.8] del modelo de Macdonald se considera que el flux de vacancias de oxígeno está en estado estacionario a través de la película de óxido. Dicha suposición es muy importante puesto que esto, como se verá más adelante con el modelo numérico, solamente es válido para cuando el coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno es suficientemente alto y el ancho de la capa de óxido es suficientemente pequeño.

Para poder validar los resultados del modelo numérico realizado en el presente trabajo comparando directamente con los resultados del modelo analítico desarrollado por Macdonald, el modelo numérico fue planteado en términos del transporte de vacancias de oxígeno en lugar del transporte de iones metálicos como comúnmente se acostumbra en Ingeniería Química. Ambos procesos, como ya se mencionó, ocurren en la misma dirección y la única diferencia entre ellos es la magnitud de sus respectivos fluxes, los cuales en cualquier caso se correlacionan a través de la estequiometría que existe entre las correspondientes especies iónicas

1.6 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF).

Varios fenómenos de ingeniería pueden ser expresados por medio de ecuaciones que gobiernan el comportamiento del continuo y condiciones de frontera. Estas ecuaciones de gobierno o de estado están a menudo en la forma de ecuaciones diferenciales parciales o de ecuaciones diferenciales ordinarias. Desde el punto de vista matemático el MEF es un método numérico que se utiliza para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales, tales como las descritas a continuación (Ec.[1.20] – Ec. [1.22]):

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} + f_x = m\ddot{u}_x \quad [1.20]$$

$$\frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} + f_y = m\ddot{u}_y \quad [1.21]$$

$$\frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + f_z = m\ddot{u}_z \quad [1.22]$$

Se puede decir que el Método de Elementos Finitos consiste en la discretización del continuo en elementos finitos a partir de una modelación físico-matemática brindando una solución aproximada que tendrá variadas aplicaciones en diferentes ramas de la ciencia.

Como ya se mencionó, el método de elementos finitos es un método de aproximación de problemas continuos, de tal modo; 1) El continuo se divide en un número finito de elementos, cuyo comportamiento se especifica mediante un número finito de parámetros asociados a ciertos puntos denominados nodos. 2) La solución del sistema sigue las reglas de los problemas discretos. El sistema se forma de ensamble de los elementos. 3) Las incógnitas del problema dejan de ser funciones matemáticas y se vuelven el valor de estas funciones en los nodos. 4) En el interior de cada elemento queda definido a partir del comportamiento de los nodos mediante funciones de interpolación o de forma.

1.6.1 Ventajas y limitaciones del MEF.

Como todo método de aproximación en la solución de problemas de ingeniería, el método de elementos finitos posee ventajas y limitaciones que deben ser conocidas por los profesionales que pretenden aplicar el mismo.

Ventajas:

- Puede manejar elementos de geometría y restricciones complejas.
- Puede trabajar con requerimientos complejos de carga puntuales, uniformemente distribuidas y dinámicas.
- Puede resolver varios problemas de ingeniería (dinámica, transferencia de calor y problemas no lineales).

Limitaciones:

- Las soluciones por lo general son aproximaciones. No obstante, entre mayor sea el refinado de la malla, se tendrá mayor exactitud en las soluciones.
- Las soluciones pueden contener errores inherentes a la computación como resultado de la acumulación de errores durante cálculo numérico.
- Las soluciones pueden contener errores fatales como resultado de una incorrecta modelación o de las condiciones límites.
- Cuando la geometría a modelar (2D o 3D) tiene una relación de aspecto alta, esto es, sus dimensiones son muy diferentes en las direcciones consideradas, no será posible implementar una malla suficientemente densa en todas direcciones para obtener la solución buscada.

1.6.2 Términos comunes utilizados en el MEF.

Dominio: Es el conjunto de valores de la variable independiente para la cual una función se define. En el análisis por elementos finitos, un dominio es un sistema continuo sobre la cual gobiernan las leyes de la física.

Ecuaciones que gobiernan el comportamiento del continuo: Las ecuaciones que gobiernan un sistema son las derivadas de la física del sistema. Muchos sistemas de ingeniería pueden ser descritos por las ecuaciones que lo gobiernan, las que determinan las características del sistema y su comportamiento.

Condiciones límites o de frontera: Son los valores de una función en los ejes del rango de algunas de sus variables.

Elemento: Es una parte del dominio del problema y sus formas más típicas son como el triángulo en 2D o un sólido rectangular en 3D.

Nodo: Es un punto del dominio y es a menudo el vértice de muchos elementos.

Malla: Los elementos y nodos que forman una malla, la que es la estructura de datos central en el análisis por Elementos Finitos.

Generación de la malla: La mayoría de los programas de análisis por Elementos Finitos generan automáticamente una malla para alcanzar más exactitud en los resultados.

Elementos del mallado. Los tipos de elementos utilizados generalmente en la resolución a través de MEF son:

- Elementos lineales (1D)
- Elementos planos (2D)
- Elementos sólidos (3D)

Se puede utilizar combinaciones de estos elementos operando en conjunto.

1.6.3 Simulación en FlexPDE.

FlexPDE es un programa que resuelve numéricamente sistemas de ecuaciones diferenciales parciales mediante el método del elemento finito, forma dependencias de elementos finitos, construye y resuelve una matriz de acoplamiento y traza los resultados. El problema se introduce de manera sencilla dentro de una plantilla y se cuenta con una versión para estudiantes de uso gratuito pero limitado.

El programa permite introducir geometrías de forma relativamente rápida y sencilla a través de comandos de dibujo de líneas y curvas por medio de coordenadas, permite generar con facilidad los gráficos más básicos para el análisis de los resultados numéricos. El proceso de refinación automática de malla que realiza durante la corrida del problema, es especialmente efectivo. Además, el tamaño del programa es pequeño de forma que se descarga de la red, se instala y corre con relativa rapidez aún en computadoras con capacidades de cálculo no muy elevadas.

Módulo de malla móvil.

Este módulo puede admitir métodos para mover los límites del dominio y la malla durante la ejecución del problema y permite describir el crecimiento de la capa de óxido. La dificultad de utilizar el método de malla móvil en problemas bidimensionales de crecimiento de capa de óxido, radica en que el desplazamiento no uniforme de las fronteras del dominio genera cambios que pueden ser importantes en la relación de aspecto del mismo, dificultando así el proceso de mallado y volviendo el cálculo eventualmente inestable.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

- 2.1 MODELADO EN DOS DIMENSIONES
- 2.2 MODELADO EN UNA DIMENSIÓN
- 2.3 PARÁMETROS ADIMENSIONALES

2 METODOLOGÍA.

2.1 MODELADO EN DOS DIMENSIONES.

2.1.1 Consideraciones y/o premisas.

- Se considera utilizar el modelo de transporte de vacancias de oxígeno (difusión + migración) para determinar el crecimiento electroquímico de la capa de óxido en una superficie de acero inoxidable en medio ácido. Se trabajará en la región de control por transporte de masa del esquema general de reacción electroquímica suponiendo que la reacción de transferencia de carga se encuentra ya suficientemente activada.
- Solo se considera que el dominio o geometría de estudio es únicamente la capa de óxido (ver más adelante en la sección de delimitación del dominio).
- Se considera que el crecimiento de la capa de óxido solo se realizará en una dirección (de la frontera metal/ película hacia el interior del metal).
- El modelo en dos dimensiones es el más conveniente para analizar los resultados de la técnica de malla móvil, gracias a que se puede observar con claridad en un gráfico generado por el programa la deformación de la malla de elementos finitos, debido al movimiento de la frontera en cuestión, a diferencia del modelo unidimensional donde no se pueden generar dichos gráficos de malla.

2.1.2 Delimitación del dominio.

Un punto importante para el desarrollo del modelo es la delimitación del dominio, ya que de ahí partirán todas las consideraciones y ecuaciones a utilizar. Para este proyecto se considera la capa de óxido (película) como dominio (Fig. 2.1).

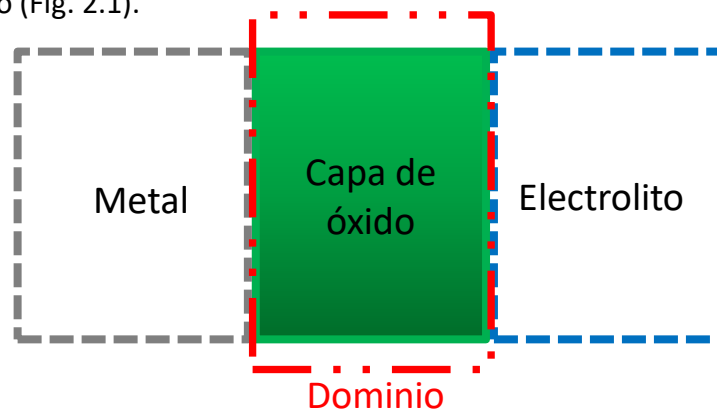


FIGURA 2.1 DELIMITACIÓN DEL DOMINIO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN DOS DIMENSIONES

2.1.3 Condiciones de frontera para ecuaciones de transporte.

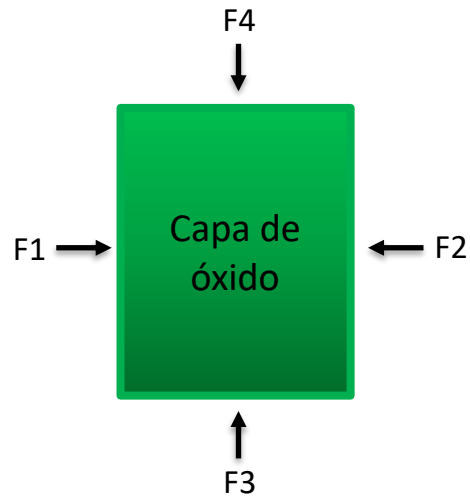


FIGURA 2.2 DOMINIO CONSIDERADO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN DOS DIMENSIONES

A continuación, se describen las condiciones de frontera a las que se hace referencia en la Fig. 2.2.

- Frontera (F1)

$$C_{V_{O^{\cdot-}}} = C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)} \quad [2.1]$$

$$C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{2F\phi_{m/f} - (2/x)\Delta G_{21^\circ}}{RT} \right) \quad [2.2]$$

- Frontera (F2)

$$C_{V_{O^{\cdot-}}} = C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)} \quad [2.3]$$

$$C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{\Delta G_{31^\circ} - 2F\phi_{f/s}}{RT} \right) - 4.606pH \quad [2.4]$$

- Frontera (F3)

$$J_{V_{O^{\cdot-}}} = 0 \quad [2.5]$$

- Frontera (F4)

$$J_{V_{O^{\cdot-}}} = 0 \quad [2.6]$$

2.1.4 Condiciones de frontera para la malla móvil.

A continuación, se indican las siguientes condiciones de frontera para la malla móvil:

- Frontera (F1)
 - a) Esta frontera es la que va a desplazarse debido al crecimiento de la capa de óxido.
 - b) La velocidad será función del flux de vacancias de oxígeno, de acuerdo con la ecuación [1.8].
 - c) El crecimiento de la capa de óxido es en dirección al metal.

- Frontera (F2)
 - a) Esta frontera es fija (velocidad=0)

- Frontera (F3)
 - a) Esta frontera es fija (velocidad=0)

- Frontera (F4)
 - a) Esta frontera es fija (velocidad=0)

2.1.5 Determinación del espesor analítico de la capa de óxido utilizando el Modelo de Macdonald.

A continuación, se indican las ecuaciones utilizadas para determinar el espesor analítico de la capa de óxido. Estas son utilizadas, ya que las ecuaciones presentadas en la Sección 1.5 del modelo de Macdonald llevan operaciones con punto flotante por divisiones entre 0 a $t=0$.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{A(B-1)}{\exp(2KL) - 1} \quad [2.7]$$

$$\exp(2KL) - 2KL - 1 = 2KA(B-1)t \quad [2.8]$$

(Macdonald, D.D., 1981, pág. 1191)

2.2 MODELADO EN UNA DIMENSIÓN.

2.2.1 Consideraciones y/o premisas.

- Se considera utilizar el modelo de transporte de vacancias de oxígeno (difusión + migración) para determinar el crecimiento electroquímico de la capa de óxido en una superficie de acero inoxidable en medio ácido. Esto es, se trabajará en la región de control por transporte de masa del esquema general de reacción electroquímica suponiendo que la reacción de transferencia de carga se encuentra ya suficientemente activada.
- Solo se considera que el dominio o geometría de estudio es únicamente la capa de óxido (ver más adelante en la sección de delimitación del dominio).
- Se considera que el crecimiento de la capa de óxido solo se realizará en una dirección (de la frontera metal/ película hacia el interior del metal).

2.2.2 Delimitación del dominio.

Un punto importante para el desarrollo del modelo es el acotamiento del dominio, ya que de ahí partirán todas las consideraciones y ecuaciones a utilizar. Para este proyecto se considera la capa de óxido (película) como dominio (Fig. 2.3).



FIGURA 2.3 DELIMITACIÓN DEL DOMINIO PARA EL MODELO NÚMÉRICO EN UNA DIMENSIÓN

2.2.3 Condiciones de frontera para ecuaciones de transporte.



FIGURA 2.4 DOMINIO CONSIDERADO PARA EL MODELO NUMÉRICO EN UNA DIMENSIÓN

A continuación, se describen las condiciones de frontera a las que se hace referencia en la Fig. 2.4.

- Frontera (F1)

$$C_{V_{O^{\cdot-}}} = C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)} \quad [2.9]$$

$$C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{2F\phi_{m/f} - (2/x)\Delta G_{21^\circ}}{RT} \right) \quad [2.10]$$

- Frontera (F2)

$$C_{V_{O^{\cdot-}}} = C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)} \quad [2.11]$$

$$C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)} = \frac{N_v}{\Omega} \exp * \left(\frac{\Delta G_{31^\circ} - 2F\phi_{f/s}}{RT} \right) - 4.606pH \quad [2.12]$$

2.2.4 Condiciones de frontera para la malla móvil.

- Frontera (F1)

Esta frontera es la que va a desplazarse derivado del crecimiento de la capa de óxido.

La velocidad será función del flux de vacancias de oxígeno, de acuerdo con la ecuación [1.8].

El crecimiento de la capa de óxido es en dirección al metal.

- Frontera (F2)

Esta frontera es fija (velocidad=0)

2.2.5 Determinación del espesor analítico de la capa de óxido utilizando el Modelo de Macdonald

A continuación, se indican las ecuaciones utilizadas para determinar el espesor analítico de la capa de óxido. Estas son utilizadas, ya que las ecuaciones presentadas en la Sección 1.5 del modelo de Macdonald llevan operaciones con punto flotante por divisiones entre 0 a $t=0$.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{A(B - 1)}{\exp(2KL) - 1} \quad [2.13]$$

$$\exp(2KL) - 2KL - 1 = 2KA(B - 1)t \quad [2.14]$$

(Macdonald, D.D., 1981, pág. 1191)

2.3 PARÁMETROS ADIMENSIONALES

El modelo en una dimensión se realizó también utilizando parámetros adimensionales, lo cual permitió a este último variar el coeficiente de difusión, ancho inicial de la película de óxido, etc. para su análisis y comparación. El análisis de sensibilidad, por tanto, se realizó con dicho modelo.

A continuación, se indican las ecuaciones que se adimensionalizaron. Cada parámetro está con sus respectivas equivalencias a las dimensionales (coeficiente de difusión, ancho inicial de capa de óxido, etc.).

VARIABLES ADIMENSIONALES.

- Coeficiente de difusión de vacancias de oxígeno a través de la película adimensional.

$$D_{V_{O^{\cdot-}}_adim} = \frac{D_{V_{O^{\cdot-}}}}{D_{V_{O^{\cdot-}}}} \quad [2.15]$$

- Coeficiente de vacancias de oxígeno de referencia adimensional.

$$C_{V_{O^{\cdot-}}_ref} = \frac{1}{\Omega} \quad [2.16]$$

- Espesor inicial de la película adimensional.

$$h_{O_adim} = \frac{h_O}{h_O} \quad [2.17]$$

- Tiempo adimensional.

$$t_adim = \frac{t}{\left(\frac{h_O}{D_{V_{O^{\cdot-}}}}\right)^2} \quad [2.18]$$

- Constante A adimensional.

$$A_adim = 2 * K_adim * D_{V_{O^{\cdot-}}_adim} * \exp \left[-\frac{2F}{RT} \left(\alpha V_{ext} + \beta pH + \phi_{f/s}^{\circ} \right) + \frac{\Delta G_{31}^{\circ}}{RT} - 4.606pH \right] \quad [2.19]$$

- Constante K adimensional.

$$K_adim = K * h_O \quad [2.20]$$

Ecuaciones con parámetros adimensionales analíticos.

- Espesor de capa de óxido analítico adimensional.

$$\frac{dL_{analíticoadim}}{dt_{adim}} = \frac{A_{adim}(B - 1)}{\exp(2 * K_{adim} * L_{analíticodim}) - 1} \quad [2.21]$$

- Flux de vacancias de oxígeno analítico.

$$J_{V_{O^{\cdot-}}_{analítico}} = 2KD_{V_{O^{\cdot-}}} * \frac{C_{V_{O^{\cdot-}}(m/f)_{molar}} * \exp(2 * K * L_{analíticoadim} * h_0 + h_0) - C_{V_{O^{\cdot-}}(f/s)}}{\exp(2 * K * L_{analíticoadim} * h_0 + h_0) - 1} \quad [2.22]$$

- Densidad de corriente analítica adimensional.

$$i_{analíticaadim} = \frac{F}{K * \Omega * t_{adim}} \quad [2.23]$$

Ecuaciones con parámetros adimensionales numéricos.

- Espesor de capa de oxido numérico adimensional.

$$\frac{dL_{numadim}}{dt_{adim}} = \Omega * C_{V_{O^{\cdot-}}_{ref}} * J_{V_{O^{\cdot-}}_{numadimprom}} \quad [2.24]$$

- Flux de vacancias de oxígeno numérico adimensional.

$$J_{V_{O^{\cdot-}}_{numpromadim}} = \frac{\int J_{V_{O^{\cdot-}}_{numadim}}}{h_{0_adim} + L_{numadim}} \quad [2.25]$$

Es importante indicar que el flux numérico de vacancias de oxígeno es el promedio a través de todo el dominio y este se obtuvo realizando una integral de línea del flux a lo largo de todo el dominio y dividiéndolo entre el ancho del dominio.

- Densidad de corriente numérica adimensional.

$$i_{numadim} = J_{V_{O^{\cdot-}}_{numadimprom}} \quad [2.26]$$

Una vez que se tengan las soluciones al modelo, se transforma el flux de vacancias de oxígeno, la longitud de capa de óxido y la densidad de corriente para poderlos presentar en los gráficos ya con sus dimensiones correspondientes en la Sección 3.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y ANÁLISIS

- 3.1 MODELADO EN DOS DIMENSIONES
- 3.2 MODELADO EN UNA DIMENSIÓN

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 MODELADO EN DOS DIMENSIONES.

Las corridas del modelo en dos dimensiones que se realizaron fallaron frecuentemente por la generación de operaciones de punto flotante que resultaron en parte debido a que algunas ecuaciones del modelo analítico de Macdonald resultaban divididas entre cero al inicio de la corrida ($t=0$). También se encontraron problemas en la solución a determinadas magnitudes del coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno y cuando la velocidad de crecimiento de la capa de óxido era relativamente grande. Estos problemas se resolvieron transformando el modelo a una dimensión y adimensionalizando parámetros (como se verá más adelante)

A continuación, se enlistan algunas dificultades que se suscitaron durante el ensamble del modelo:

- En la implementación de las condiciones de frontera para la técnica de malla móvil (frontera superior e inferior) no se movían y generaban puntos fijos en las esquinas y la frontera móvil se distorsionaba.
- El cambio de relación de aspecto fue significativo por la deformación del dominio debido al crecimiento de la capa de óxido en una sola dirección. Adicionalmente, la prolongación de los tiempos de solución debido a los problemas de mallado cuando la capa está creciendo demasiado.
- Durante el inicio de la corrida, cuando la capa de óxido todavía no había crecido lo suficiente, solo se pudo observar resultados con tiempos de cálculo razonables.
- Se generó un problema en el cálculo cuando se manejaban las concentraciones en número de acuerdo con modelo de Macdonald y no con las concentraciones molares, ya que los valores eran muy grandes dificultando la solución al modelo planteado.
- El modelo en dos dimensiones permitió observar la deformación de los elementos de la malla durante el crecimiento de la capa de óxido y confirmar una aplicación correcta de la técnica de malla móvil.

Finalmente, de acuerdo con todas las situaciones que se pudieron detectar se pudo establecer la base para desarrollar el modelo en una dimensión que iba a ser de mayor utilidad para el trabajo.

3.2 MODELADO EN UNA DIMENSIÓN.

Como ya se mencionó antes, hay que enfatizar que el modelo en una dimensión permitió un cálculo más ágil al tener una malla unidimensional con menos elementos y menos nodos y al resolver el problema de cambio de relación de aspecto del dominio para crecimientos importantes de la capa de óxido. También permitió facilitar la implementación de la técnica de malla móvil al tener menos fronteras y con ello requerir la aplicación de un menor número de condiciones de frontera para determinar el movimiento de la malla

Aunado a lo anterior, se corrigieron los problemas de las ecuaciones analíticas que generaban división entre 0 al tiempo inicial, utilizando cláusulas IF-THEN-ELSE para dichas ecuaciones.

Se trabajó el modelo con concentraciones molares intentando facilitar al método numérico el alcanzar una solución.

El modelo en una dimensión siguió generando problemas al utilizar anchos iniciales de capa de óxido relativamente pequeños y coeficientes de difusión relativamente grandes. Se observó que el problema se resolvería adimensionalizando los parámetros de las ecuaciones de transporte.

3.2.1 Crecimiento de capa de óxido en función del tiempo.

- Crecimiento de espesor de capa de óxido (analítico).

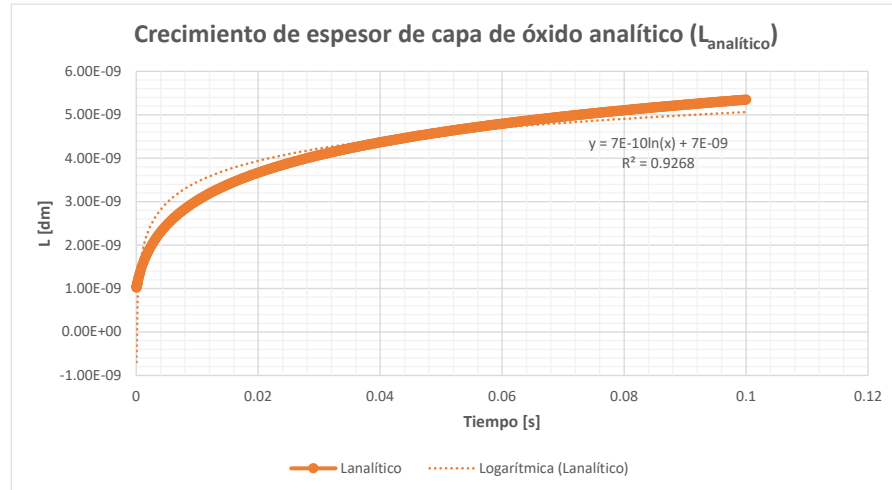


FIGURA 3.1 GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE CAPA DE ÓXIDO (ANALÍTICO).

- Crecimiento de espesor de capa de óxido (numérico).

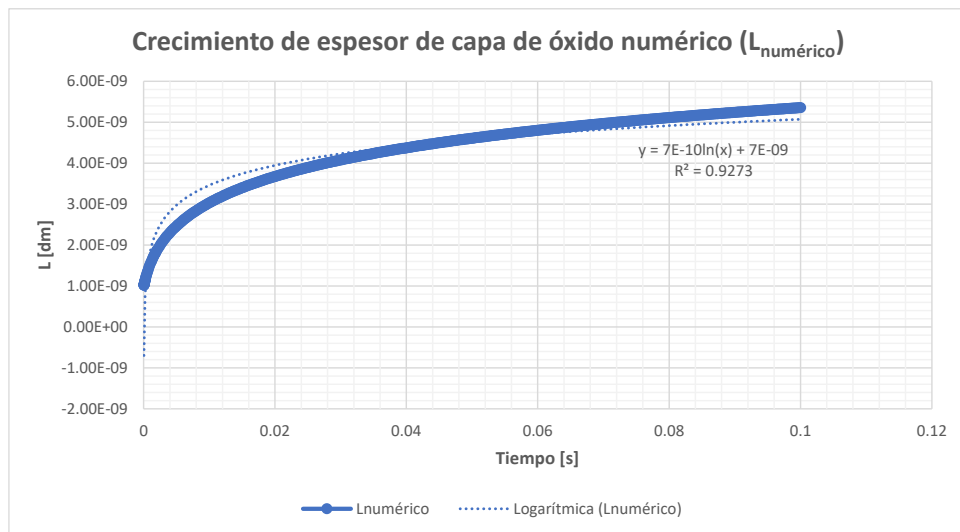


FIGURA 3.2 GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO (NUMÉRICO).

- Crecimiento de espesor de capa de óxido (analítico y numérico).

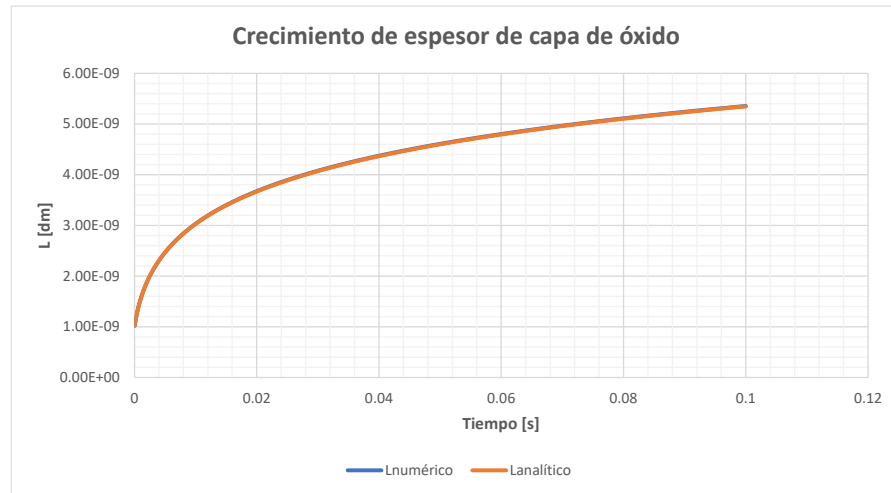


FIGURA 3.3 GRÁFICA DE CRECIMIENTO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).

Se observa de las Fig. 3.1, 3.2 y 3.3 que el crecimiento de capa de óxido analítico y numérico tienen un comportamiento prácticamente igual. En cuanto a la línea de tendencia logarítmica, para el crecimiento de la capa de óxido analítico da un valor del coeficiente de determinación $R^2=0.9195$ y para el crecimiento de la capa de óxido numérico da un valor del coeficiente de determinación $R^2=0.9273$, por lo tanto, se cumple la ley de crecimiento logarítmico estipulada por Macdonald. Adicionalmente, debido a dicha naturaleza logarítmica, la capa de óxido crece significativamente a tiempos cortos, pero posteriormente tiende a estabilizarse alrededor de un valor máximo.

De los resultados obtenidos de las Fig. 3.1, 3.2 y 3.3 respecto al crecimiento de capa de óxido, se puede confirmar que los resultados del modelo numérico son confiables, y además permite abordar casos más allá de los límites impuestos por las soluciones analíticas de los modelos existentes. La implementación de modelos numéricos como el desarrollado en el presente trabajo permiten comprender más profundamente e incluso optimizar procesos industriales de pasivación de metales, ya que es importante garantizar que el proceso de pasivado se encuentre dentro de la zona de pasivación y en consecuencia evitando pérdidas de material o riesgos de salud en los productos terminados por falta de inocuidad.

3.2.2 Densidad de corriente en función del tiempo.

- Densidad de corriente (analítica).

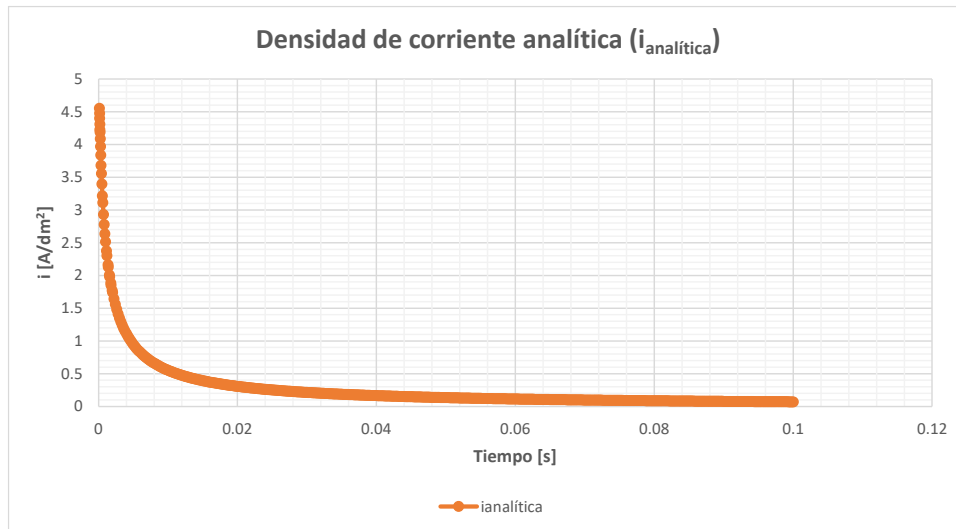


FIGURA 3.4 GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (ANALÍTICA).

- Densidad de corriente (numérica).

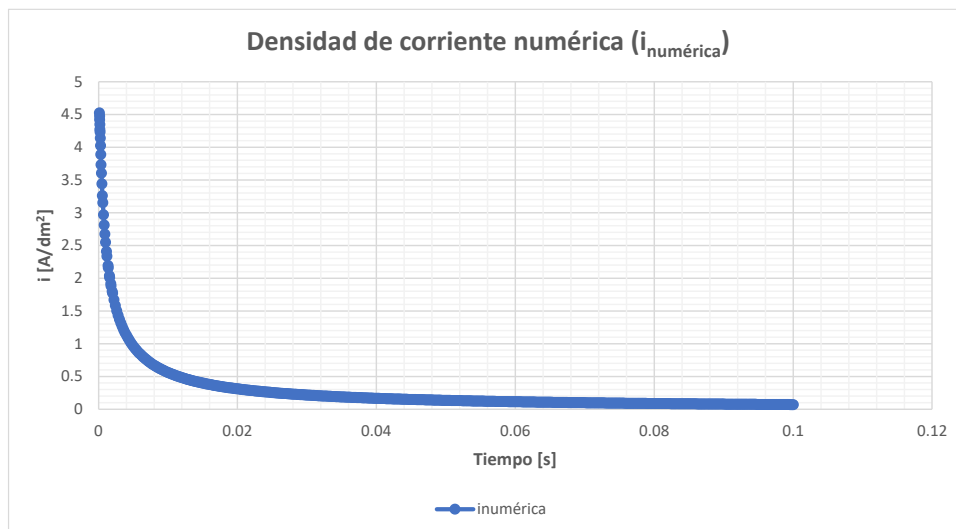


FIGURA 3.5 GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (NUMÉRICA).

- Densidad de corriente (analítica y numérica).

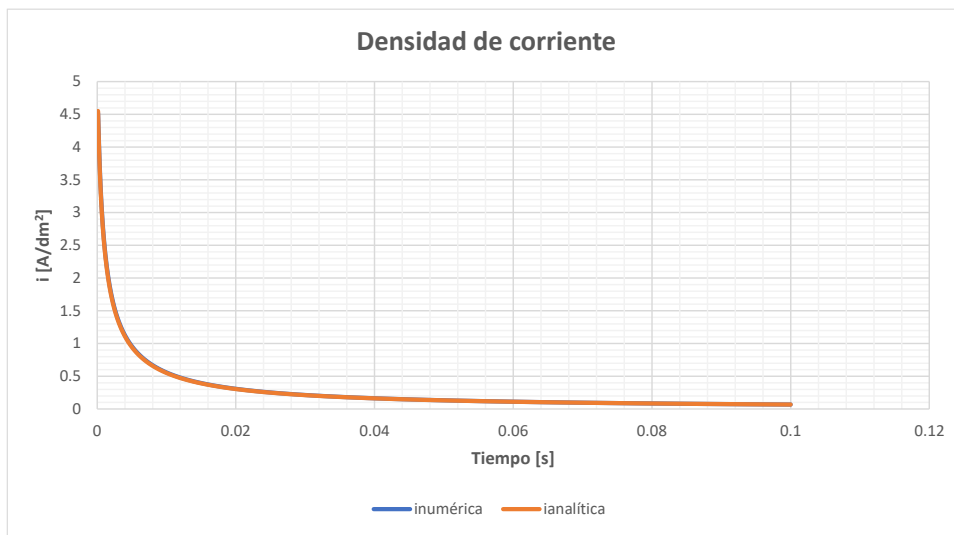


FIGURA 3.6 GRÁFICA DE DENSIDAD DE CORRIENTE (ANALÍTICA Y NUMÉRICA).

Se puede observar de las Fig. 3.4, 3.5 y 3.6 que la densidad de corriente analítica y numérica tienen un comportamiento prácticamente igual. De la curva puede ver que al principio las corrientes indican una velocidad de crecimiento de la película relativamente grande y posteriormente decae con el tiempo, ya que el proceso de oxidación del metal es controlado por transporte de masa (migración + difusión), y el ancho de la capa de óxido se va incrementando.

3.2.3 Flux de vacancias de oxígeno en función del tiempo.

- Flux de vacancias de oxígeno (analítico).

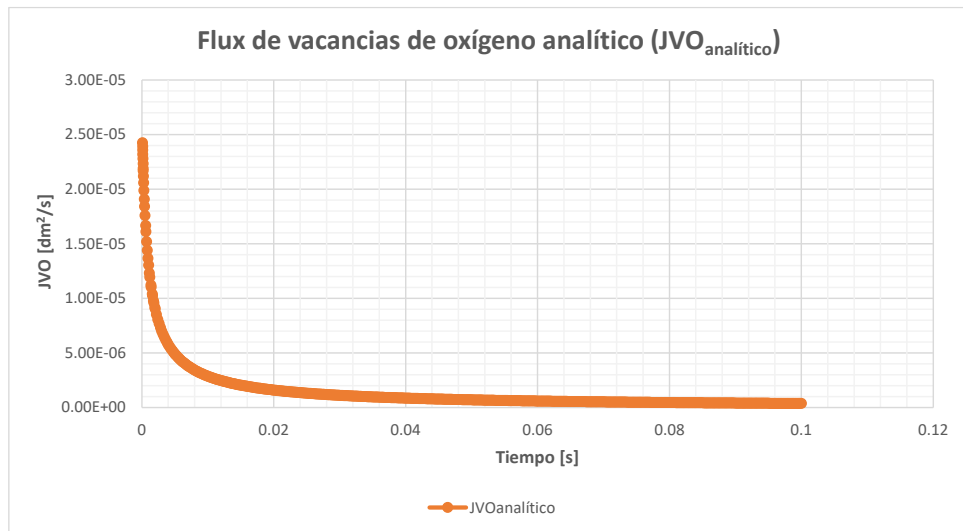


FIGURA 3.7 GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (ANALÍTICO).

- Flux de vacancias de oxígeno (numérico).

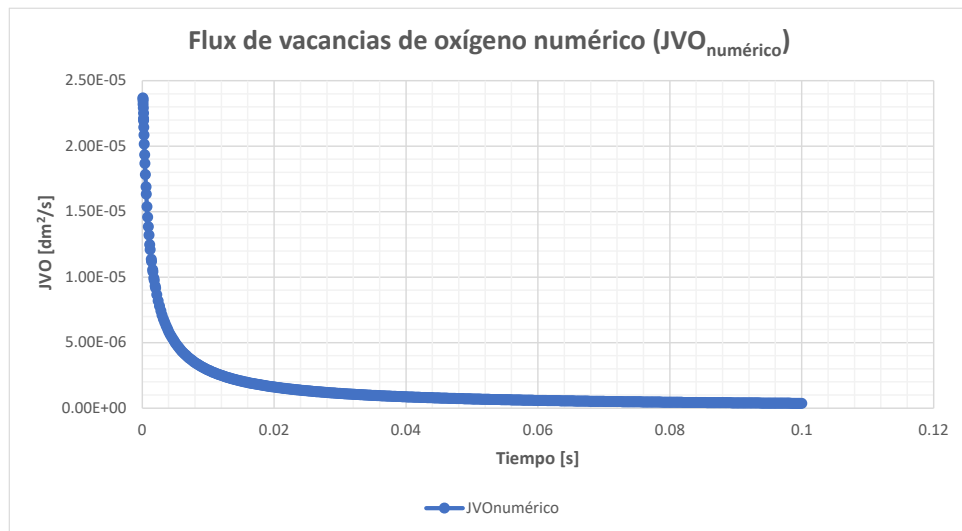


FIGURA 3.8 GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (NUMÉRICO).

- Flux de vacancias de oxígeno (analítico y numérico).

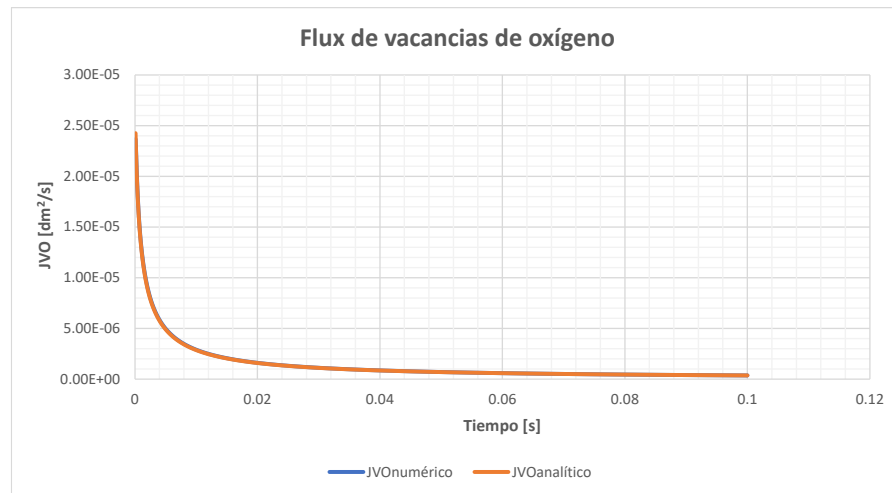


FIGURA 3.9 GRÁFICA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).

Se puede observar de las Fig. 3.7, 3.8 y 3.9 que el flux de vacancias de oxígeno analítico y numérico tienen un comportamiento prácticamente igual. Es importante mencionar que el flux numérico es integrado sobre todo el dominio para compararlo con Macdonald porque este último considera que el flux se encuentra en estado estacionario y esto no es válido en el modelo numérico salvo en los casos en que el coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno es suficientemente grande y el ancho de la capa de óxido es pequeño.

3.2.4 Comparativo del flux de vacancias de oxígeno.

En la Fig. 3.10, se presentan el comparativo entre el flux de vacancias de oxígeno analítico y numérico para diferentes valores de coeficiente de difusión. De aquí se observa que conforme aumenta el valor del coeficiente de difusión, el flux de vacancias de oxígeno crece de forma significativa.

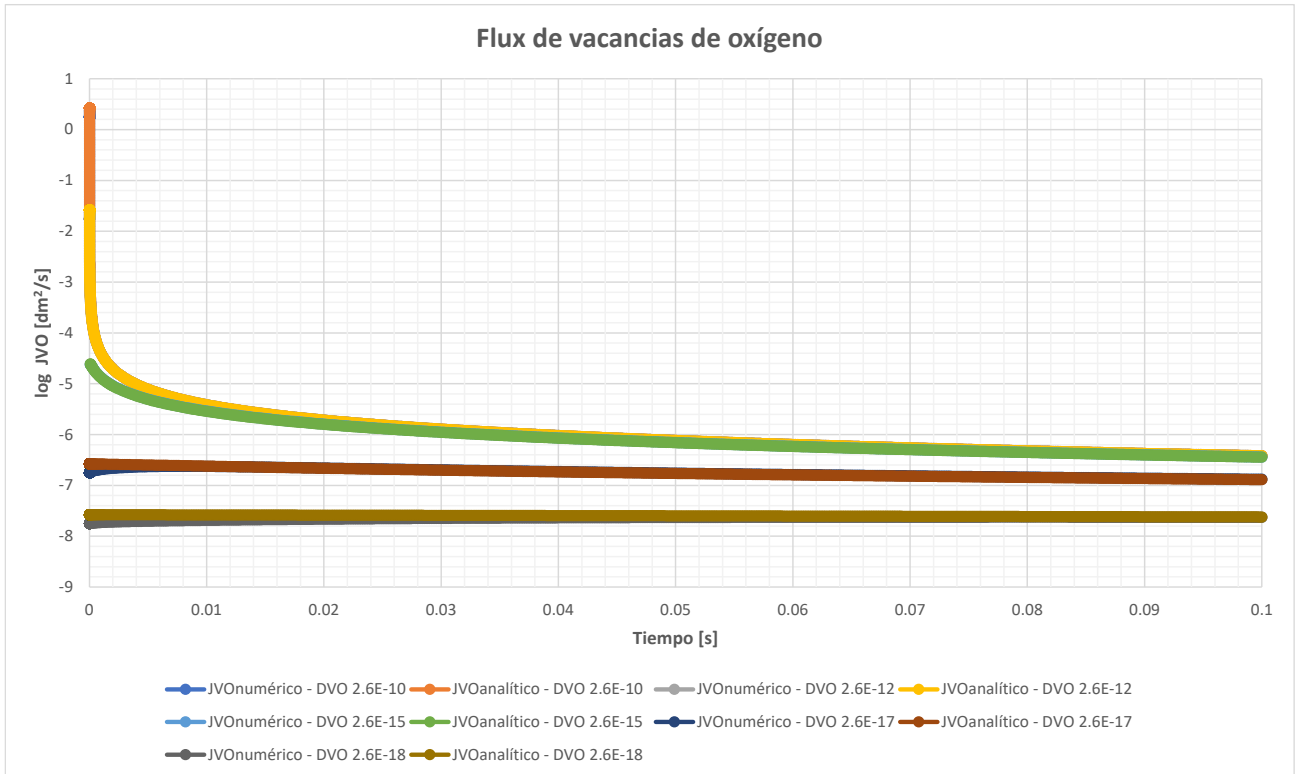


FIGURA 3.10 GRÁFICA COMPARATIVA DE FLUX DE VACANCIAS DE OXÍGENO A DIFERENTES VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (ANALÍTICO Y NUMÉRICO).

3.2.5 Parámetros Adimensionales

A continuación, se presentan algunos de los principales valores de los parámetros adimensionales que se utilizaron para el modelo en una y dos dimensiones, así como para el análisis de sensibilidad:

- Coeficiente de difusión de vacancias de oxígeno a través de la película adimensional.
 $D_{V_{O^{\cdot}}_{adim}} = 1.0$
- Coeficiente de vacancias de oxígeno de referencia adimensional.
 $C_{V_{O^{\cdot}}_{ref}} = 32.8947$
- Espesor inicial de la película adimensional.
 $h_{O_{adim}} = 1.0$
- Tiempo final adimensional.
 $t_{f_{adim}} = 260$
- Constante A adimensional.
 $A_{adim} = 7.162E - 17$
- Constante K adimensional.
 $K_{adim} = 0.4321$

3.2.6 Análisis de Sensibilidad del Modelo numérico de crecimiento electroquímico respecto a diferentes parámetros que pueden ser experimentalmente manipulados.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados derivados del modelo numérico variando los parámetros (coeficiente de difusión de vacancias de oxígeno ($D_{V_{O^{\cdot-}}}$), potencial externo (V_{ext}), pH y el espesor inicial de capa de óxido (h_0)), con porcentajes de incrementos a partir de valores de referencia que se indican como variación del 0% en la columna que le corresponda.

Las columnas de resultados numéricos se determinaron de los gráficos correspondientes al tiempo $t = 0.1$ s.

Se observa que los resultados analíticos y numéricos son prácticamente iguales, lo que puede confirmar que ambos modelos arrojan resultados similares para la serie de condiciones evaluadas en la Tabla.

De los resultados obtenidos, las variables V_{ext} y $D_{V_{O^{\cdot-}}}$ son las que generan un impacto mayor sobre el crecimiento de la capa de óxido y la corriente eléctrica medida. Aunque el proceso es gobernado por transferencia de masa, el potencial externo tiene un efecto sobre las condiciones de equilibrio de las vacancias de oxígeno en la interfase.

No.	VARIABLE	VARIACIÓN [%]	VALOR	RESULTADO								
				$L_{analítico}$ [dm]	$L_{numérico}$ [dm]	% DE CAMBIO	$i_{analítica}$ [A/dm ²]	$i_{numérica}$ [A/dm ²]	% DE CAMBIO	JVO _{teor} [mol/dm ² s]	JVO _{num} [mol/dm ² s]	
1	D _{VO}	95% (-)	1.3E-16	dm ² /s	2.46E-09	2.47E-09	-54%	0.04684	0.04766	-32%	2.43E-07	2.47E-07
	D _{VO}	90% (-)	2.60E-16		3.03E-09	3.04E-09	-43%	0.05472	0.05559	-20%	2.84E-07	2.88E-07
	D _{VO}	80% (-)	5.20E-16		3.67E-09	3.68E-09	-31%	0.06092	0.06170	-11%	3.16E-07	3.20E-07
	D _{VO}	0%	2.60E-15		5.35E-09	5.35E-09	0%	0.06930	0.06968	0%	3.59E-07	3.61E-07
	D _{VO}	500% (+)	1.30E-14		7.16E-09	7.16E-09	34%	0.07245	0.07251	4%	3.75E-07	3.76E-07
	D _{VO}	1000% (+)	2.60E-14		7.95E-09	7.95E-09	48%	0.07306	0.07302	5%	3.78E-07	3.79E-07
D _{VO}	1500% (+)	3.90E-14	8.42E-09	8.41E-09	57%	0.07330	0.07322	5%	3.80E-07	3.79E-07		
2	h ₀	90% (-)	1.0E-10	dm	5.34E-09	5.35E-09	-0.1%	0.06971	0.06993	0.4%	3.61E-07	3.62E-07
	h ₀	30% (-)	7.0E-10		5.34E-09	5.35E-09	-0.1%	0.06948	0.06988	0.3%	3.60E-07	3.62E-07
	h ₀	20% (-)	8.0E-10		5.34E-09	5.35E-09	-0.04%	0.06943	0.06983	0.2%	3.60E-07	3.62E-07
	h ₀	10% (-)	9.0E-10		5.35E-09	5.35E-09	0.0%	0.06937	0.06976	0.1%	3.59E-07	3.61E-07
	h ₀	0%	1.0E-09		5.35E-09	5.35E-09	0.02%	0.06923	0.06960	0%	3.59E-07	3.61E-07
	h ₀	20% (+)	1.2E-09		5.35E-09	5.36E-09	0.1%	0.06911	0.06949	0%	3.58E-07	3.60E-07
	h ₀	30% (+)	1.3E-09		5.35E-09	5.36E-09	0.1%	0.06902	0.06939	0%	3.58E-07	3.60E-07
	h ₀	200% (+)	2.0E-09		5.37E-09	5.38E-09	0.5%	0.06768	0.06806	-2%	3.51E-07	3.53E-07
3	pH	50% (-)	0.5	pH	4.74E-09	4.74E-09	-11%	0.06750	0.06779	-3%	3.50E-07	3.51E-07
	pH	0%	1		5.35E-09	5.35E-09	0%	0.06930	0.06968	0%	3.59E-07	3.61E-07
	pH	300% (+)	3		7.88E-09	7.91E-09	48%	0.07118	0.07177	3%	3.69E-07	3.72E-07
	pH	700% (+)	7		4.15E-09	4.15E-09	-22%	0.06481	0.06502	-7%	3.36E-07	3.37E-07
	pH	850% (+)	8.5		4.15E-09	4.15E-09	-22%	0.06481	0.06502	-7%	3.36E-07	3.37E-07
	pH	1,000% (+)	10		4.15E-09	4.15E-09	-22%	0.06481	0.06502	-7%	3.36E-07	3.37E-07
4	Vext	83% (-)	0.05	V	1.40E-09	1.40E-09	-74%	0.01994	0.01994	-71%	1.03E-07	1.03E-07
	Vext	65% (-)	0.1		1.82E-09	1.82E-09	-66%	0.03349	0.03350	-52%	1.74E-07	1.74E-07
	Vext	50% (-)	0.15		2.46E-09	2.46E-09	-54%	0.04725	0.04729	-32%	2.45E-07	2.45E-07
	Vext	33% (-)	0.20		3.30E-09	3.30E-09	-38%	0.05829	0.05840	-16%	3.02E-07	3.03E-07
	Vext	17% (-)	0.25		4.28E-09	4.28E-09	-20%	0.06547	0.06570	-6%	3.39E-07	3.40E-07
	Vext	0%	0.3		5.35E-09	5.35E-09	0%	0.06930	0.06968	0%	3.59E-07	3.61E-07
	Vext	17% (+)	0.35		6.46E-09	6.48E-09	21%	0.07084	0.07141	2%	3.67E-07	3.70E-07
	Vext	35% (+)	0.4		7.60E-09	7.63E-09	42%	0.07121	0.07181	3%	3.69E-07	3.72E-07
5	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 95% (-) / h ₀ - 30% (-)	1.3E-16 / 7.0E-10	dm ² /s / dm	2.42E-09	2.43E-09	-55%	0.04891	0.04977	-29%	2.53E-07	2.58E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 95% (-) / h ₀ - 30% (+)	1.3E-16 / 1.3E-09		2.53E-09	2.54E-09	-53%	0.04396	0.04473	-36%	2.28E-07	2.32E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 90% (-) / h ₀ - 30% (-)	2.6E-16 / 7.0E-10		3.00E-09	3.01E-09	-44%	0.05604	0.05693	-18%	2.90E-07	2.95E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 90% (-) / h ₀ - 30% (+)	2.6E-16 / 1.3E-09		3.07E-09	3.08E-09	-43%	0.05279	0.05362	-23%	2.74E-07	2.78E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 80% (-) / h ₀ - 30% (-)	5.2E-16 / 7.0E-10		3.65E-09	3.66E-09	-32%	0.06170	0.06250	-10%	3.20E-07	3.24E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 80% (-) / h ₀ - 30% (+)	5.2E-16 / 1.3E-09		3.69E-09	3.70E-09	-31%	0.05974	0.06050	-13%	3.10E-07	3.13E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 500% (+) / h ₀ - 30% (-)	1.3E-14 / 7.0E-10		7.15E-09	7.15E-09	34%	0.07249	0.07255	4%	3.76E-07	3.76E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 500% (+) / h ₀ - 30% (+)	1.3E-14 / 1.3E-09		7.16E-09	7.16E-09	34%	0.07240	0.07245	4%	3.75E-07	3.75E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 1,000% (+) / h ₀ - 30% (-)	2.6E-14 / 7.0E-10		7.95E-09	7.95E-09	48%	0.07306	0.07302	5%	3.79E-07	3.78E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 1,000% (+) / h ₀ - 30% (+)	2.6E-14 / 1.3E-09		7.95E-09	7.95E-09	48%	0.07302	0.07297	5%	3.78E-07	3.78E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 1,500% (+) / h ₀ - 30% (-)	3.9E-14 / 7.0E-10		8.42E-09	8.41E-09	57%	0.07336	0.07323	5%	3.80E-07	3.79E-07
	D _{VO} / h ₀	D _{VO} - 1,500% (+) / h ₀ - 30% (+)	3.9E-14 / 1.3E-09		8.42E-09	8.41E-09	57%	0.07323	0.07317	5%	3.79E-07	3.79E-07
6	pH / h ₀	pH - 50% (+) / h ₀ - 30% (-)	0.5 / 7.0E-10	pH / dm	4.73E-09	4.74E-09	-12%	0.06785	0.06814	-2%	3.52E-07	3.53E-07
	pH / h ₀	pH - 50% (+) / h ₀ - 30% (+)	0.5 / 1.3E-09		4.75E-09	4.75E-09	-11%	0.06701	0.06729	-3%	3.47E-07	3.49E-07
	pH / h ₀	pH - 0% / h ₀ - 0%	1 / 1.0E-09		5.35E-09	5.35E-09	0%	0.06930	0.06968	0%	3.59E-07	3.61E-07
	pH / h ₀	pH - 300% (+) / h ₀ - 30% (-)	3 / 7.0E-10		7.88E-09	7.91E-09	48%	0.07114	0.07176	3%	3.69E-07	3.72E-07
	pH / h ₀	pH - 300% (+) / h ₀ - 30% (+)	3 / 1.3E-09		7.88E-09	7.91E-09	48%	0.07117	0.07175	3%	3.69E-07	3.72E-07
	pH / h ₀	pH - 850% (+) / h ₀ - 30% (-)	8.5 / 7.0E-10		4.14E-09	4.14E-09	-23%	0.06539	0.06558	-6%	3.39E-07	3.40E-07
7	Vext / h ₀	Vext - 83% (-) / h ₀ - 30% (-)	0.05 / 7.0E-10	V / dm	1.25E-09	1.25E-09	-77%	0.02418	0.02418	-65%	1.25E-07	1.25E-07
	Vext / h ₀	Vext - 83% (-) / h ₀ - 30% (+)	0.05 / 1.3E-09		1.60E-09	1.60E-09	-70%	0.01585	0.01585	-77%	8.21E-08	8.21E-08
	Vext / h ₀	Vext - 65% (-) / h ₀ - 30% (-)	0.1 / 7.0E-10		1.73E-09	1.73E-09	-68%	0.03688	0.03689	-47%	1.91E-07	1.91E-07
	Vext / h ₀	Vext - 65% (-) / h ₀ - 30% (+)	0.1 / 1.3E-09		1.95E-09	1.95E-09	-64%	0.02927	0.02928	-58%	1.52E-07	1.52E-07
	Vext / h ₀	Vext - 50% (-) / h ₀ - 30% (-)	0.15 / 7.0E-10		2.41E-09	2.41E-09	-55%	0.04942	0.04946	-29%	2.56E-07	2.56E-07
	Vext / h ₀	Vext - 50% (-) / h ₀ - 30% (+)	0.15 / 1.3E-09		2.53E-09	2.53E-09	-53%	0.04424	0.04428	-36%	2.29E-07	2.29E-07
	Vext / h ₀	Vext - 33% (-) / h ₀ - 30% (-)	0.2 / 7.0E-10		3.28E-09	3.28E-09	-39%	0.05941	0.05951	-15%	3.08E-07	3.08E-07
	Vext / h ₀	Vext - 33% (-) / h ₀ - 30% (+)	0.2 / 1.3E-09		3.33E-09	3.33E-09	-38%	0.05664	0.05675	-19%	2.93E-07	2.94E-07
	Vext / h ₀	Vext - 17% (-) / h ₀ - 30% (-)	0.25 / 7.0E-10		4.27E-09	4.27E-09	-20%	0.06597	0.06620	-5%	3.42E-07	3.43E-07
	Vext / h ₀	Vext - 17% (-) / h ₀ - 30% (+)	0.25 / 1.3E-09		4.29E-09	4.29E-09	-20%	0.06472	0.06495	-7%	3.35E-07	3.37E-07
	Vext / h ₀	Vext - 0% / h ₀ - 0%	0.3 / 1.0E-09		5.35E-09	5.35E-09	0%	0.06930	0.06968	0%	3.59E-07	3.61E-07
	Vext / h ₀	Vext - 17% (+) / h ₀ - 30% (-)	0.35 / 7.0E-10		6.46E-09	6.48E-09	21%	0.07082	0.07148	3%	3.67E-07	3.70E-07
	Vext / h ₀	Vext - 17% (+) / h ₀ - 30% (+)	0.35 / 1.3E-09		6.47E-09	6.48E-09	21%	0.07075	0.07129	2%	3.67E-07	3.69E-07
	Vext / h ₀	Vext - 35% (+) / h ₀ - 30% (-)	0.4 / 7.0E-10		7.60E-09	7.63E-09	42%	0.07116	0.07183	3%	3.69E-07	3.72E-07
Vext / h ₀	Vext - 35% (+) / h ₀ - 30% (+)	0.4 / 1.3E-09	7.60E-09	7.63E-09	42%	0.07122	0.07181	3%	3.69E-07	3.72E-07		

TABLA 3.1 SENSIBILIDAD DE VARIABLES.

3.2.7 Sensibilidad de Variables.

- Variación de variables vs impacto del cambio de espesor de capa de óxido.

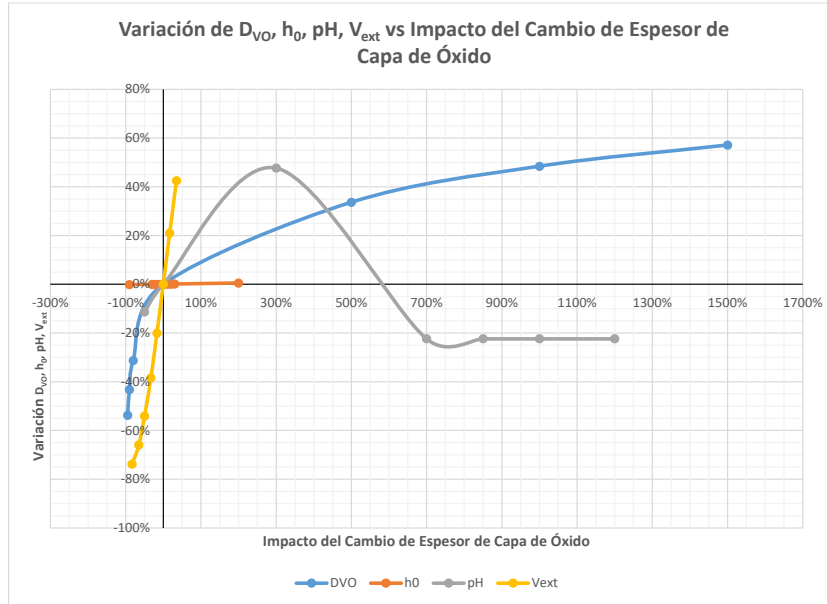


FIGURA 3.11 SENSIBILIDAD DEL CAMBIO DE ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO.

- Variación de variables vs impacto del cambio de densidad de corriente

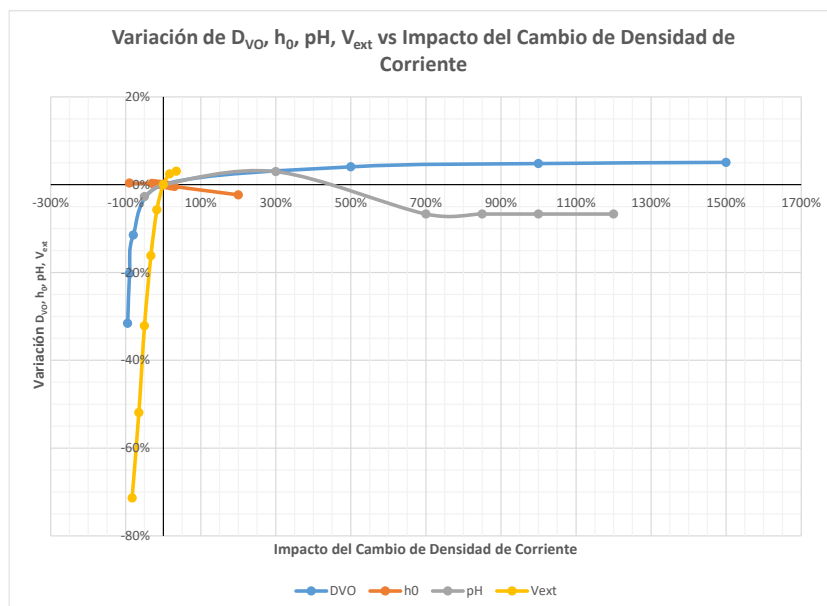


FIGURA 3.12 SENSIBILIDAD DEL CAMBIO DE DENSIDAD DE CORRIENTE

La Figura 3.11 muestra de forma gráfica los resultados principales presentados en la Tabla 3.1. Se observa al pH y al coeficiente de difusión como 2 de los parámetros experimentalmente manipulables que pueden tener un mayor impacto en el crecimiento de la película. El coeficiente de difusión se puede modificar mediante variaciones en la temperatura del sistema. El pH se puede manipular directamente en el medio electrolítico. Aunque el proceso es gobernado por transferencia de masa, el potencial externo también tiene un efecto sobre las concentraciones de equilibrio de las vacancias de oxígeno en las interfases.

Un punto importante para considerar en la sensibilidad de variables en el proceso de pasivado en la industria podría ser simulado antes de realizarse, así como de modificar parámetros para su optimización y así como garantizar que el proceso de pasivado se encuentre dentro de la zona de pasivación, evitando pérdidas de material o riesgos de salud en los productos terminados por falta de inocuidad.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

4 CONCLUSIONES.

- Se desarrollo el modelo numérico para predecir el crecimiento electroquímico de la capa de óxido con la validación con un modelo analítico, solo obteniendo resultados en una dimensión, incorporando los parámetros del acero inoxidable tipo 304. De todo lo realizado y la experiencia adquirida, se puede decir que este trabajo puede completarse y programarse con un software diferente al utilizado (FlexPDE).
- En cuanto a las dificultades del programa FlexPDE de la versión estudiantil utilizada, la limitación en el número de nodos generados, la restricción en el número de ecuaciones a utilizar y el no detectar errores en la programación, hicieron que se demandara mucho tiempo en poder correr el modelado en dos dimensiones, así como las bases para el desarrollo en una dimensión y poder obtener resultados.
- El modelo de D.D. Macdonald tiene una limitación referente al flux de la especie i (J_i), ya que se considera constante (en condiciones de estado estacionario). En contraste, el modelo numérico no necesita someterse a dicha restricción y permite calcular el crecimiento de la capa de óxido bajo condiciones muy diversas.
- Se puede observar de los resultados del crecimiento de capa de óxido del modelo numérico y el analítico cumplen la ley logarítmica de crecimiento.
- La difusión y migración de aniones de oxígeno o vacancias de oxígeno son fundamentales para el crecimiento pasivo de la película.
- Una vez corroborado el modelo numérico con los resultados del modelo analítico, se vuelve sumamente interesante corroborar los resultados del modelo con resultados experimentales de pasivado del acero inoxidable bajo diversas condiciones.
- Es importante complementar este trabajo para poder elaborar la curva de polarización de la rama anódica considerando lo siguiente:
 - a) Implementación de vacancias de metal en la capa de óxido para estudiar el comportamiento de la disolución de la capa pasiva en el electrolito.

- b) Implementación de modelos de transporte de la cinética electroquímica Butler-Volmer para simular el fenómeno de transferencia de carga en la interfase metal/ película.
 - c) Implementación de la Parte II del artículo de Macdonald (*Chemical Breakdown and Pit Initiation*).
 - d) Acoplamiento de cada uno de los puntos con el trabajo realizado.
- El completar un modelo que logre simular el procesos de pasivación, puede tener una aportación importante a la industria; ya que el predecir, garantizar y optimizar este proceso puede acortar el tiempo requerido (importante en caso del paro un sistema), reducir la pérdida de espesor (prolongar la vida útil del material) y garantizar la inocuidad del producto terminado que este en contacto con el material.

5 BIBLIOGRAFÍA.

- American Iron and Steel Institute. (2020). *Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steel. A Designer's Handbook Series No. 9014*. Nickel Institute.
- ASM International. (1990). *ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys* (Vol. 1).
- ASM International. (1998). *Metals Handbook*. Joseph R. Davis.
- ASM International. (2000). *The Effects and Economic Impact of Corrosion*.
- ASTM. (2017). A380/A380M Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems.
- ASTM. (2017). A967/A967M Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts.
- Atlas Steels Technical Department. (2013). *The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels*.
- Bruce P. G., (. C.-4. (1995). *Chemistry of Solid State Materials (1st Edition)*. *Solid State Electrochemistry, 1-41*. Cambridge University Press. Cambridge University Press.
- Burstein, G. T. (2010). Passivity and Localized Corrosion. En B. Cotis, & T. Richardson, *Shreir's Corrosion* (págs. 731-752). Elsevier Science.
- Dewald, J. F. (1955). A Theory of the Kinetics of Formation of Anode Films at High Fields. *Journal of The Electrochemical Society, 102*, 1-6.
- Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.
- Frias, E. (2004). *Aportaciones al Estudio de las Máquinas Eléctricas de Flujo Axial Mediante la Aplicación del Método de los Elementos Finitos*.
- Goswami K. N., S. R. (1971). Growth Kinetics of Passive Films on Fe, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni Alloys. *Electrochimica Acta, 16*, 1895-1907.
- International Organization for Standardization. (2020). *ISO 8044:2020 Corrosion of metals and alloys — Vocabulary*.
- Kaspar T. C., T. S. (2021). *Bulk and Short-Circuit Anion Diffusion in Epitaxial Fe₂O₃ Films Quantified Using Buried Isotopic Tracer Layers*. Wiley.
- Macdonald, D.D. (1981). A Point Defect Model for Anodic Passive Films: I. Film Growth Kinetics. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation. *Journal Electrochemical Society, 1187-1198*.

- Massachusetts Institute of Technology. (2014). *Lecture 24: Diffuse Charge in Electrolyte*. MITOpenCourseWare.
- NACE Internacional. (2004). *Curso de Corrosión Básica*. NACE International.
- NACE International. (2016). *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. NACE International.
- Napoles E, G. R. (2015). *Una Introducción al Análisis por Elementos Finitos: Aplicaciones y ejemplos*. Editorial Universitaria.
- Otero, E. (2001). *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial Sintesis.
- Outokumpu Stainless AB. (2013). *Handbook of Stainless Steel*.
- PDE Solutions Inc. (s.f.). Obtenido de <https://www.pdesolutions.com/>
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in - Aqueous Solutions*. NACE International.
- Roberge, P. R. (2012). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGrawHill.
- Sato N., Noda T. and Kudo K. (1974). Thickness and Structure of Passive Films on Iron in Acid and Basic Solution. *Electrochimica Acta*, 19, 471-475.
- Schweitzer, P. (2010). *Fundamentals of Corrosion – Mechanisms, Causes and Preventive Methods*. CRC Press.
- Schweitzer, P. A. (2007). *Fundamentals of Metallic Corrosion – Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. CRC Press.
- Shreir, L. L. (2010). Basic Concepts of Corrosion. En Cotis, B., Richardson T., *Shreir's Corrosion* (págs. 89-100). Elsevier Science.
- SPX Corporation. (2008). *Corrosion Handbook*.
- Uhlig H., R. R. (2008). *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley-Interscience.