



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**MODELACIÓN MATEMÁTICA Y SIMULACIÓN DE
SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR
CORRIENTE IMPRESA EN TUBERÍAS ENTERRADAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

CARLOS PAULINO BARRIOS DURSTEWITZ.

DIRECTOR.

Dr. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN

Egresado del programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales con acuerdo de reconocimiento de validez oficial de estudios 964031.

Chihuahua, Chih.

Octubre del 2004

AGRADECIMIENTOS

Al **Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.** , en especial al **Dr. David Ríos Jara** y el **Dr. Jesús Gonzalez Hernández**, este último actual director del centro, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en esta distinguida institución.

Al jefe de la División de Deterioro de Materiales:

Dr. Alberto Martínez Villafañe por las sugerencias, aportaciones y tiempo dedicado en la revisión de mi tesis y permitirme el uso de las instalaciones y equipo del departamento.

A mi director de Tesis:

Dr. Facundo Almeraya Calderón por el apoyo, conocimiento, paciencia, sugerencias y amistad brindadas durante el desarrollo de esta tesis.

A mis sinodales:

Dra. Citlalli Gaona T., Dr. Enrique Ortega, Dr. Alberto Diaz, y **Dr. Javier Vega P.** por las sugerencias, aportaciones y tiempo dedicado en la revisión de mi tesis.

A todo el personal del grupo de corrosión del CIMAV en especial a **M.C. Rosa Elba Núñez Jaquez, M.C. Adán Borunda Terrazas** y **M.C. Víctor Manuel Orozco Carmona** por sus sugerencias y apoyo brindados durante el desarrollo de la investigación.

Y para finalizar un especial agradecimiento a mis padres, **Ing. Paulino T. Barrios Adame** y **Lilia Durstewitz Marta** por apoyarme siempre en cada nueva meta que me propongo en la vida.

MODELACIÓN Y SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA EN TUBERÍAS ENTERRADAS.

CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	
	➤ <i>Antecedentes y planteamiento de la problemática.</i>	1
	➤ <i>Objetivo.</i>	5
	➤ <i>Objetivos específicos.</i>	6
	➤ <i>Hipótesis.</i>	7
II.	MODELO MATEMATICO DE SISTEMAS DE PC	
	➤ <i>Planteamiento de modelo.</i>	8
	➤ <i>Ecuaciones en el electrolito. Dominio de conducción iónica.</i>	9
	➤ <i>Dominio de conducción electrónica.</i>	12
	➤ <i>Interfaz metal-solución.</i>	12
	➤ <i>Modelo matemático.</i>	16
III.	FORMULACIÓN DE LOS MÉTODOS NUMERICOS	
	➤ <i>El método de diferencias finitas (MDF).</i>	21
	➤ <i>El método de elementos finitos (MEF).</i>	23
	➤ <i>Elementos y funciones de forma.</i>	27
	➤ <i>Elementos triangulares con función de forma lineal.</i>	28
	➤ <i>Método de elementos de contorno (MEC).</i>	29
	➤ <i>Comparación entre MEF y MEC.</i>	34
IV.	IMPLEMENTACIÓN NUMERICA EN COMPUTADORA	
	➤ <i>Lenguaje de programación.</i>	36
	➤ <i>Simulador de pares galvanicos por MDF (SIMPARGAL).</i>	36
	➤ <i>Programa modelación por elementos finitos de protección catódica en dos dimensiones (MEFPROCAT-2D).</i>	40
	➤ <i>Modulo de Polarización.</i>	45
	➤ <i>Ajuste de los datos experimentales a una expresión conocida.</i>	45
	➤ <i>Modelador de curvas de polarización (MODCUPOL).</i>	47
	➤ <i>Descripción del Modelo.</i>	48
	➤ <i>Curvas de polarización experimentales.</i>	49
	➤ <i>Verificación de los programas de curvas de polarización.</i>	51
	➤ <i>Modelado por el método de elementos de contorno de sistema de protección catódica (MECPROCAT-2D).</i>	57
V.	VERIFICACIÓN DEL MODELO.	
	➤ <i>Dos tuberías enterradas paralelas de longitud infinita.</i>	60
	➤ <i>Recipiente cilíndrico.</i>	62
	➤ <i>Tanque cuadrado.</i>	65
VI.	APLICACIÓN DE ANSYS EN PROBLEMAS DE CORROSIÓN	
	➤ <i>¿Que es ANSYS?</i>	70
	➤ <i>Organización de ANSYS.</i>	70
	➤ <i>Analogía matemática entre transferencia de calor y corrosión.</i>	71

➤	<i>Capacidades de ANSYS en la simulación de sistemas de PC.</i>	74
➤	<i>Ejemplo 1. Tanque enterrado.</i>	74
➤	<i>Ejemplo 2. Tramo de tubería bajo suelo.</i>	76
VII.	SIMULACION DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATODICA EN TUBERÍAS BAJO TIERRA.	
➤	<i>Efecto de sensor de fugas sobre la PC en tuberías bajo suelo.</i>	80
➤	<i>Simulador de fugas.</i>	86
➤	<i>Experimentación.</i>	86
➤	<i>Simulación en computadora.</i>	89
➤	<i>Simulación en ANSYS.</i>	89
➤	<i>Resultados</i>	92
➤	<i>Simulación en FEMLAB.</i>	94
➤	<i>Resultados.</i>	95
VIII.	CONCLUSIONES	98
IX.	REFERENCIAS	101

CONTENIDO DE FIGURAS.

		Pág.
Figura 1.1	Izq. Diagrama de Pourbaix para el Fe en medio acuoso. Der. Sistema de protección catódica por corriente impresa.	2
Figura 2.1	Diagrama de flujo de la metodología de trabajo para la simulación de los sistemas de PCCI.	6
Figura 1.2	Dominios y módulo principales del modelo de un sistema de PC. Dominio amarillo: conductor iónico. Dominio azul: conductor electrónico.	9
Figura 2.2	Curva de polarización de cada una de las semi-reacciones (líneas de colores) y la curva total aparente, línea negra continua.	17
Figura 3.2	Geometría general del modelo y condiciones de frontera.	17
Figura 1.3	Geometría y discretización del dominio solución rectangular de la ecuación de Laplace para el MDF:	21
Figura 2.3	Discretización del dominio 2D, este se divide en elementos o subdominios, para este caso son elementos triangulares.	24
Figura 3.3	Elemento triangular de tres nodos. Izquierda: elemento con coordenadas locales y derecha elemento maestro en coordenadas naturales.	28
Figura 4.3	Discretización del contorno de un dominio 2D para el MEC, Ω se divide en elementos o subdominios, para este caso son elementos lineales. Los límites de cada elemento lo definen los círculos rojos, los puntos azules representan los nodos de cada elemento (caso de elementos constantes).	33
Figura 1.4	Estructura del programa de SIMPARGAL.	37
Figura 2.4	Pantalla del programa SIMPARGAL. Se muestra la pantalla con la geometría del modelo, las líneas rojo y azul en la base del rectángulo son la superficie de los electrodos y las líneas de contorno color negro son las paredes aisladas.	38
Figura 3.4	La pantalla del SIMPARGAL, se muestran el resultado del cálculo, la distribución de potenciales mediante contornos de colores, cada color representa un rango de valores de potencial.	38
Figura 4.4	Lista de resultados del programa SIMPARGAL.	40
Figura 5.4	Estructura general del programa MEFPROCAT-2D	40
Figura 6.4	Diagrama de flujo de la información en MEFPROCAT-2D	41
Figura 7.4	Pantalla del programa Gmsh para generar mallas de elementos finitos.	42
Figura 8.4	Formato de la base de datos para el MEFPROCAT-2D	42
Figura 9.4	Solución del sistema por el método de Newton-Raphson.	44
Figura 10.4	Pantallas del MEFPROCAT-2D. Lado izquierdo es la pantalla de inicio del programa. Lado derecho, recuadro para introducción de ubicación de archivos de datos.	44
Figura 11.4	La pantalla del lado izquierdo muestra el resultado de la etapa de postproceso, la distribución de potenciales en el dominio, La pantalla del lado derecho muestra el mallado del dominio.	45
Figura 12.4	Diagrama de los tres diferentes tipos de reacciones.	48
Figura 13.4	Arreglo experimental de tres electrodos para la obtención de las curvas de polarización.	50
Figura 14.4	Curvas de polarización experimentales para los diferentes tipos de tierra.	51
Figura 15.4	Pantalla del programa donde se muestran algunas de polarización ejemplo, los datos se obtuvieron de la literatura.	52
Figura 16.4	Curva de polarización multireacción, se muestran las diferentes componentes o reacciones, así como la curva total o aparente (color negro).	53
Figura 17.4	En esta gráfica se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arcilla gris.	55
Figura 18.4	En esta gráfica se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arcilla roja.	56
Figura 19.4	En esta gráfica (superior) se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente	

	por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arcilla roja.	56
Figura 20.4	Diagrama de flujo de la información en MECPROCAT-2D	57
Figura 21.4	Mallado empleado en MEC, generado por Gmsh, con un total de 147 elementos unidimensionales.	58
Figura 22.4	La diferencia entre un dominio finito (izquierda) y un dominio infinito (derecha) para una misma geometría de mallado la determina la dirección de los vectores normales a cada elemento.	58
Figura 23.4	Formato de la base de datos (ARCHIVO.BD) para el MECPROCAT-2D	59
Figura 1.5	Mallado en elementos finitos del problema de las tuberías paralelas.	61
Figura 2.5	Mallado en elementos de contorno constantes del problema de las tuberías paralelas.	61
Figura 3.5	Geometría del recipiente cilíndrico.	63
Figura 4.5	Mallado requerido para cada uno de los métodos, lado izq. MEF, lado der. MEC.	63
Figura 5.5	Distribuciones de potenciales en el recipiente cilíndrico. Obtenida por MEF.	64
Figura 6.5	Comparación entre los potenciales naturales de cada uno de los electrodos antes de conectarse y el efecto de la polarización al conectarse los dos metales. Estos valores se obtuvieron por MEF y MEC.	64
Figura 7.5	Curva de polarización que describe la cinética de corrosión en la superficie del acero 1018 en una solución de NaCl al 3% en peso.	66
Figura 8.5	Geometría del problema del recipiente cuadrado, der. Detalle del arreglo experimental.	66
Figura 9.5	Mallado para el programa MEFPRO-2D (3620 elementos triangulares). Lado der. Mallado para el programa MECPROCAT-2D (192 elementos unidimensionales constantes), ambos fueron generados por Gmsh.	67
Figura 10.5	Distribución de potenciales experimentales en el tanque cuadrado.	68
Figura 11.5	Distribución de potenciales obtenida por el programa MEFPRO-2D, la barra de valores se encuentra en mV vs. Electrodo de calomel.	68
Figura 12.5	En la de la derecha el perfil de potenciales en la cara de la placa de acero frente al ánodo de Al. Obtenida por el método anterior.	69
Figura 13.5	Líneas de convergencia en cada uno de los métodos numéricos para el problema del tanque cuadrado.	69
Figura 1.6	Imagen del tanque enterrado y ánodos de Mg (izq.). Dominio externo solución para el caso del tanque (der.).	75
Figura 2.6	Dominio externo (electrolito) discretizado en 22 000 elementos finitos tetraédricos.	75
Figura 3.6	Distribución de potenciales calculados mediante ANSYS.	75
Figura 4.6	Distribución de los potenciales sobre la superficie del tanque, en la zona roja el potencial se encuentra en el límite de -850 mV vs Cu/CuSO ₄ .	76
Figura 5.6	Geometría de la tubería enterrada y el lecho anódico, para el caso sin recubrimiento (izq.). Detalle del modelo en elementos finitos (der.).	77
Figura 6.6	Distribución de los potenciales en el electrolito para el caso de la tubería sin recubrimiento (izq.). Detalle de la distribución de potenciales alrededor de la tubería (der.).	77
Figura 7.6	Geometría de la tubería enterrada y lecho anódico contres defectos en el recubrimiento (izq.). Detalle del modelo en elementos finitos del dominio externo (electrolito).	78
Figura 8.6	Distribución de potenciales en el terreno para el caso de la tubería con recubrimiento y defectos.	78
Figura 1.7	Izq. Diagrama del sensor para detectar fugas de hidrocarburos. Der. Sensor para detectar fugas de hidrocarburos instalado a un costado de una tubería.	81
Figura 2.7	Esquema del arreglo para realizar las mediciones de potenciales laterales.	83
Figura 3.7	Esquema del arreglo para realizar las mediciones de corriente en dos puntos de la tubería; a).- Caso en el que no existe efecto de corriente vagabundas; b).- Efecto estable de ganancia o pérdida de corriente; c).- Existe una fuente de corriente afectando a uno de los puntos de medición.	84
Figura 4.7	Esquema del arreglo para realizar las mediciones de potenciales tubo/suelo superficiales. En las gráficas se aprecia el efecto de la salida de corriente vagabunda en el perfil de potenciales tubo/suelo superficial a lo largo de una tubería.	84

Figura 5.7	(a). En esta fotografía se aprecia el sensor de fugas instalado en el simulador; (b) Vista general del simulador de fugas.	86
Figura 6.7	Simulador de fugas, en (a) compartimientos vacíos; (b) compartimientos llenos de sus respectivas tierras.	86
Figura 7.7	Resistividades de las tierras empleadas en función del porcentaje de humedad.	87
Figura 8.7	Arreglo para medición de potenciales T/S.	88
Figura 9.7	Mapa de distribución de potenciales sobre la superficie de cada compartimiento.	88
Figura 10.7	Geometría del modelo de tubería y sensor para la detección de fugas.	89
Figura 11.7	Relación entre potencial y corriente empleada como condición de frontera en la superficie de la tubería (el potencial es con respecto al electrodo estándar de calomel). Esta curva se obtuvo en una arcilla con una humedad del 10%.	91
Figura 12.7	Condiciones de frontera aplicadas al modelo.	91
Figura 13.7	Distribución de potenciales (en volts vs. ESC) en el modelo cuando se tiene un sensor de fugas apagado y la protección catódica activa. Izq. Vista isométrica. Der. Vista superior.	92
Figura 14.7	Distribución de potenciales (en volts vs. ESC) en el modelo al estar el sensor de fugas encendido (1403.4 A/cm^2) y la protección catódica activa.	93
Figura 15.7	Distribución de densidades de corriente (A/cm^2) en la parte inferior del modelo al estar el sensor de fugas encendido y la protección catódica activa.	94
Figura 16.7	Mallado del modelo del compartimiento del simulador de fugas, del lado derecho se muestra la distribución de potenciales si las paredes del compartimiento estuvieran completamente aisladas.	94
Figura 17.7	Mallado en 3D para el modelo con paredes metálicas.	95
Figura 18.7	Distribución de potenciales sobre la superficie del terreno en el contenedor de arcilla roja, para una salida del rectificador de 3.5 V.	96
Figura 19.7	Distribución de potenciales sobre la superficie del tubo.	96
Figura 20.7	Comparación entre los datos experimentales de potenciales y los calculados por MEF. Reaprecia el efecto de las paredes conductoras al presentarse valores de potenciales más negativos cerca de estas.	97

CONTENIDO DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1.1	Diferentes tipos de modelos. 3
Tabla 1.2	Pendientes de Tafel. 13
Tabla 1.3	Valores del término $c(\rho)$. 33
Tabla 2.3	Comparación entre los métodos de elemento en la frontera y elemento finito. 34
Tabla 1.4	Características de los diferentes tipos de tierra. * ρ = resistividad en Ω -cm. 50
Tabla 2.4	Parámetros para el cálculo de la curva de la figura 3 derecha. 53
Tabla 3.4	Parámetros introducidos al programa para el cálculo de la curva de la figura 15.4 izquierda. 53
Tabla 4.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la AG 10%. 54
Tabla 5.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la AG 30%. 54
Tabla 6.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la AR 10%. 54
Tabla 7.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la AR 30%. 55
Tabla 8.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la ARN 10%. 55
Tabla 9.4	Parámetros introducidos para el cálculo de la ARN 30%. 55
Tabla 1.5	Comparación entre valores de potencial del cálculo y experimental. 65
Tabla 1.6	Formas Funcionales del número de Wagner. 72
Tabla 1.7	Estados del sistema en cada mapa. 88

CAPITULO I

Introducción

ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA.

En México una de las principales industria es la del petróleo, la cual genera un alto ingreso económico al país. Por esta razón es de suma importancia mantener en optimas condiciones su infraestructura, que entre otras cosas esta constituida por una intrincada red de tuberías y ductos que transportan diferentes productos, la longitud de tubería instalada es de aproximadamente 50000 Km. de ductos terrestres y 2000 Km. de ductos marinos [1] y están expuestas a ambientes agresivos que propician el fenómeno de la corrosión con el consecuente detrimento de sus propiedades útiles.

Otro factor a considerar es que casi el 50 % de las líneas de transporte en México tienen una antigüedad de 25 a 30 años y están por llegar al fin de su vida útil contemplada inicialmente [2]. Pero debido al alto costo de cambiar estas tuberías, se esta contemplando extender su vida útil aplicando rigurosos programas de inspección y mantenimiento.

Los métodos de protección más empleados contra la corrosión en la práctica para tuberías bajo suelo es el empleo de recubrimientos que aislen el metal de la tubería del medio, pero en la realidad no es 100 % efectivo, ya que puede presentar imperfecciones desde porosidades y raspaduras ocasionadas durante la instalación y operación del ducto que dejan expuesta la superficie metálica, así que para disminuir el efecto de la corrosión en estas zonas donde el recubrimiento falla se recurre a una técnica electroquímica conocida como protección catódica, existen dos variantes de esta técnica que son: ánodos de sacrificio y corriente impresa. El principio en el cual se fundamenta esta técnica consiste en el funcionamiento de una celda electroquímica que denota la existencia de un cátodo, un ánodo, un medio de conducción iónica (tierra o agua) y una unión electrónica (conductor electrónico que conecta cátodo y ánodo). Es bien sabido que el metal que se encuentra en bajo la condición de ánodo presenta una reacción de oxidación en su superficie, y en contra

punto, el metal en la condición de cátodo una reacción de reducción, generalmente la evolución de hidrógeno o reducción del oxígeno, y por lo tanto no sufre degradación.

La finalidad de esta técnica electroquímica consiste en convertir completamente catódica la superficie de la tubería o estructura que se desea proteger contra la corrosión mediante una variación, generada por el ánodo o una fuente externa, de su potencial de equilibrio a valores más negativos, lo cual lleva a el metal a un estado de inmunidad electroquímica. Esto se puede apreciar en un diagrama que relaciona el potencial con el pH, conocido como diagrama de Pourbaix, que para el caso del acero, el cuál resulta ser el metal más utilizado en la práctica, se muestra en la figura 1.1.

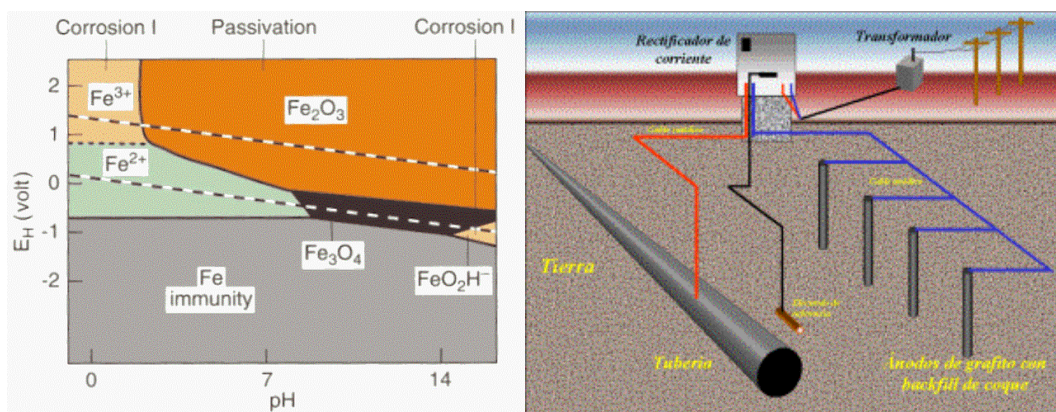


Fig. 1.1 izq. Diagrama de Pourbaix para el Fe en medio acuoso. Der. Sistema de protección catódica por corriente impresa.


En la actualidad en México se utilizan sistemas de protección catódica por corriente impresa en las tuberías bajo tierra que transportan hidrocarburos. Y con el advenimiento y desarrollo de los sistemas computacionales se están implementando sistemas de monitoreo remotos, facilitando la obtención de datos y la aplicación de técnicas de análisis de riesgo para evitar consecuencias desastrosas para la sociedad y el medio ambiente como desafortunadamente sucedió en Guadalajara, Jalisco, México en abril de 1992, donde una tubería que transportaba gasolina presentó una fuga, la cual vertió hidrocarburo al drenaje público provocando una serie de explosiones en las cuales murieron 250 personas, 1470 resultaron heridas y provocó pérdidas materiales por un valor de aproximadamente 75 millones de dólares. La fuga del ducto se produjo en un cruce de dos líneas, la de combustible y una que transportaba agua la cual estaba protegida catódicamente, la de gasolina presentaba un recubrimiento deficiente ocasionando una corrosión acelerada en esta última en el punto de

cruce de las dos líneas. Según el reporte presentado por la Procuraduría General de la Republica el 26 de abril de 1992 al presidente de México [3].

Una de las herramientas importantes para asegurar la buena integridad de los ductos y el desempeño de los sistemas contra la corrosión es la creación de modelos matemáticos confiables, que arrojen resultados lo más cercano posible a la realidad. Dentro de las ventajas de crear un modelo digital (ver tabla 1.1) de un sistema de protección catódica se encuentran los siguientes aspectos:

- Minimizar la costosa experimentación en campo.
- Permite la comprensión de las interacciones entre las variables, separando los efectos casuales de los no casuales.
- Constituye una documentación compacta del sistema, que por lo menos, permite su aplicación y extensión a condiciones similares.
- Permite predecir el comportamiento de situaciones en condiciones no observadas o experimentadas.

Tabla 1.1 Diferentes tipos de modelos [4].

Modelo	Descripción	
Físico	Consiste crear exactamente el modelo a el sistema real. Conservando todas sus características y parámetros	Exacto  Abstracto
Físico a escala	Consiste en crear el modelo a una escala generalmente menor que el real, pero conservando las proporciones y semejanzas del real.	
Modelo análogo	Consiste en crear el modelo utilizando algún sistema semejante en cuanto a su comportamiento. P.j. un circuito eléctrico.	
Modelo digital	Consiste en generar el modelo en forma matemática mediante un software de computadora.	

Un modelo desarrollado para sistemas de protección catódica por corriente impresa puede ser utilizado en la solución de los siguientes problemas:

- Diseño de nuevos sistemas o análisis de situaciones de sistemas en operación.
- Reducción en el tiempo de evaluación y pruebas de nuevos sistemas antes de instalarlos.
- Optimización para reducir costos y disminuir defectos y fallas
- Incremento en la efectividad de la protección catódica mediante un conocimiento mas preciso de la distribución de potenciales y densidad de corriente en el electrolito y la superficie de la estructura a proteger.

El presente trabajo de investigación se centra en el desarrollo de modelos matemáticos digitales confiables como herramienta para facilitar el análisis y diseño de los sistemas de protección catódica por corriente impresa. Con la finalidad de incrementar la efectividad de los sistemas de protección catódica por corriente impresa aplicados a tuberías enterradas utilizados en la actualidad en México. Y llevar la técnica de protección catódica de un estado en el que su aplicación esta mayormente fundamentada por aspectos y formulas empíricas, a uno en el cuál se tenga una base científica y matemática más precisa.

Durante los últimos treinta años se han desarrollado y aplicado técnicas numéricas como son el método de diferencias finitas (MDF), Método de elementos finitos (MEF), y método de elementos de contorno (MEC) para simular diferentes aspectos del fenómeno de la corrosión, principalmente en lo que respecta a sistemas de protección catódica en ambientes marinos se han reportado una gran cantidad de trabajos, y en menor grado en sistemas bajo tierra, una referencia importante que describe la evolución del modelado computacional de la corrosión fue escrita por R.S. Munn [6] . Todos estos trabajos se han llevado acabo principalmente en países como Inglaterra y Estados Unidos. En cuanto a México los trabajos reportados en la literatura han sido pocos y principalmente se limitan a la utilización del método de diferencias finitas para resolver las ecuaciones diferenciales parciales del sistema. Es poco lo que se ha incursionado en México con la utilización de los métodos numéricos en aplicaciones a simulación de sistemas de protección catódica, entre estas se encuentran la creación de un software con fines educativos llamado PROCATSIM [7] desarrollado en conjunto por la Facultad de Química y el Departamento

de Metalurgia de la UNAM, que resuelve la ecuación de Laplace por el método numérico de diferencias finitas.

Otro punto a considerar es que de la revisión de literatura no se encontró trabajos donde se halla aplicado la simulación a un sistema de protección catódica en México. Por lo que existe un campo de oportunidad para la creación y aplicación de la simulación en los sistemas que operan en este país. Con la finalidad de incrementar la efectividad en la protección de las líneas de conducción de hidrocarburos al tener un mayor conocimiento de las distribuciones de potencial y densidad de corriente en dichos sistemas.

La etapa de simulación es la parte central de la investigación y la forma de cómo ha de trabajarse para lograr los objetivos y metas propuestas de dicha investigación se esquematizan en el siguiente diagrama de flujo (fig. 2.1). La primera parte consistirá en el desarrollo de un modelo matemático del sistema de PCCI, se determinan las ecuaciones gobernantes de cada uno de los elementos del sistema, como son: cátodo (tubería bajo tierra), medio o electrolito (para este caso es la tierra que rodea la estructura), y ánodo (lecho anódico de electrodos de grafito con un backfill de coke).

Determinadas las ecuaciones que constituyen el modelo el siguiente paso es solucionar las ecuaciones de acuerdo a las condiciones de contorno y geometría del sistema en particular. La solución se hará mediante técnicas numéricas como son: método de elementos finitos (MEF) y método de elemento en la frontera (BEM). Para el caso del MEF se llevará acabo la simulación de dos formas, por medio del programa de aplicación general ANSYS, y por medio de algoritmos de MEF en Visual Basic creados con enfoque específico a la protección catódica. Para posteriormente comparar los resultados obtenidos en cada uno de los casos y determinar el porcentaje de error existente entre lo obtenido del ANSYS y los algoritmos desarrollados. En cuanto a encontrar la solución por la técnica numérica BEM, se desarrollarán algoritmos para crear programas mediante Visual Basic específicos a protección catódica, los resultados obtenidos se compararán con los obtenidos de la solución encontrada por el MEF.

OBJETIVO.

Desarrollo de modelos matemáticos de los sistemas de protección catódica por corriente impresa aplicados a tuberías de transporte bajo tierra. Con la finalidad de encontrar un

método cuantitativo de predicción de la distribución de potencial y densidad de corriente sobre la superficie de la estructura protegida catódicamente.

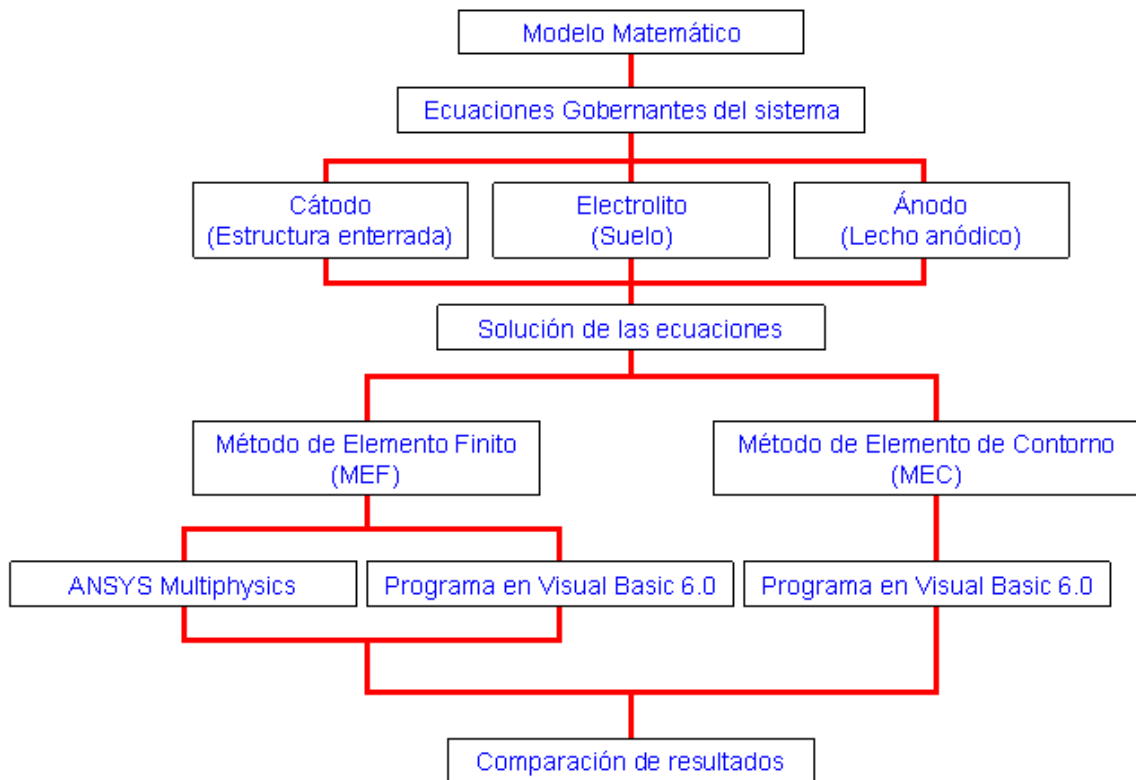


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología de trabajo para la simulación de los sistemas de PCCI.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- 1) Representación matemática de sistemas de protección catódica para sistemas de corriente impresa de tuberías de transporte enterradas.
- 2) Solución numérica, por el método elementos finitos (MEF) y método de elemento en la frontera (BEM), de las ecuaciones diferenciales gobernantes del sistema.
- 3) Creación de algoritmos para la simulación de sistemas de protección catódica por corriente impresa, como base para la realización de un paquete computacional adecuado a las características de los sistemas y su problemática utilizados en la actualidad.

- 4) Validación del modelo matemático con paquetes computacionales comerciales para análisis por medio MEF, específicamente ANSYS y FEMLAB.
- 5) Creación de arreglos experimentales, los cuales consistirán en modelos físicos para comparar los resultados obtenidos de la simulación del modelo matemático.
- 6) Simulación de un sistema de protección catódica a partir de parámetros obtenidos de un sistema real en operación.

HIPÓTESIS.

- La distribución de potenciales en el electrolito se comporta de acuerdo a la ecuación de Laplace ($\nabla^2 P = 0$).
- La distribución densidad de corriente en el electrolito se comporta de acuerdo con la ley de Ohm.
- Las condiciones de frontera en los electrodos (ánodo y cátodo) son una función entre polarización y densidad de corriente. $i=f(P)$.
- La solución de las ecuaciones gobernantes en un sistema de protección catódica se puede obtener a partir del método de elementos finitos o el método de elementos de contorno.
- La solución numérica de las ecuaciones gobernantes puede obtenerse a través de un programa en una computadora personal.

CAPITULO II

MODELO MATEMATICO DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

PLANTEAMIENTO DE MODELO.

La estimación del nivel adecuado de protección catódica para disminuir en una estructura los efectos de la corrosión se han basado tradicionalmente en la experiencia, obtenida en base a prueba y error, por parte del personal que lo diseña y opera, esto provoca que los datos sean extrapolados de sistemas en operación a nuevos diseños, el empleo de factores de seguridad grandes lo que trae como consecuencia, entre otras cosas, la necesidad de correcciones mayores al darles mantenimiento, zonas de la estructura con protección inadecuada o carente de ella.

Durante los últimos 50 años se han realizado esfuerzos para desarrollar una base teórica y matemática que ayude en el diseño de un sistema de protección catódica, ya sea de corriente impresa o ánodos de sacrificio.

El diseño de un sistema de protección catódica compromete los siguientes aspectos:

- La geometría de la estructura a proteger y la ubicación y forma de los ánodos. Es la mayoría de los casos esta es demasiado complicada.
- El medio a través del cual la corriente fluye, p. ej. Agua de mar o tierra, etc.
- El comportamiento eléctrico de los ánodos. Generalmente este es de tipo no lineal. Pero se pueden hacer ciertas consideraciones para evitar la no linealidad.
- El comportamiento eléctrico del material de la estructura a proteger. Es de tipo no lineal.

Los dos principales parámetros para determinar el nivel de protección catódica en una estructura son, el potencial eléctrico entre la estructura y un electrodo de referencia (para el caso de suelos el electrodo a emplear es el de cobre inmerso en una solución saturada de sulfato de cobre, Cu/CuSO_4 sat), medido por medio de un voltímetro. El segundo parámetro es la densidad de corriente que pasa a través de la superficie del metal. Los criterios

(valores) en base a los cuales se considera protegida una estructura de acero bajo tierra los determina la norma NACE RP-01-69 [8] y una descripción detallada de estos se puede encontrar en el capítulo 4 del libro PEABODY'S CONTROL OF PIPELINE CORROSION [9].

La simulación requiere el desarrollo de un modelo matemático del sistema, con las simplificaciones adecuadas para simular realmente el núcleo. Un sistema está constituido por una serie de fenómenos o eventos de diferentes orígenes, que permiten evaluar y comparar diferentes opciones y configuraciones sin comprometer instalaciones.

El desarrollo del modelo se basa en la abstracción de la entidad a estudiar discretizando dicha entidad en los módulos o dominios que se requieran para deducir con precisión a cada módulo o dominio. Las ecuaciones así desarrolladas se ensamblan, para componer el modelo completo, que es simulado en una computadora.

En un sistema de protección catódica se distinguen varios módulos a través de los cuales circula una corriente eléctrica. Existen básicamente dos dominios (figura 1.2), en el primero el transporte de las cargas es de carácter electrónico, y esta constituido por la estructura a proteger, el cableado y el lecho anódico. En el segundo dominio, la carga es transportada por los iones a través del electrolito, en este caso el terreno. En la frontera entre el dominio iónico y el electrónico tienen lugar varias reacciones electroquímicas las cuales son las responsables de reconferir protección contra la corrosión a la estructura.

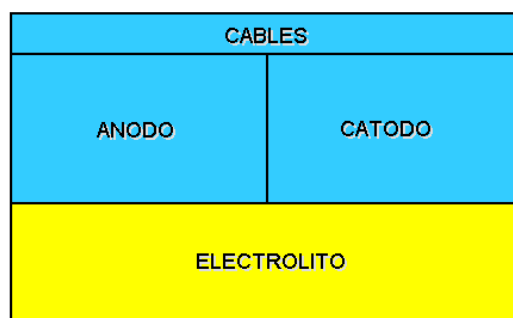


Figura 1.2. Dominios y módulos principales del modelo de un sistema de PC. Dominio amarillo: conductor iónico. Dominio azul: conductor electrónico.

ECUACIONES EN EL ELECTROLITO: DOMINIO DE CONDUCCIÓN IONICA.

El paso de una corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de la corriente por un metal. En el metal los electrones, los cuales tienen una masa despreciable, transportan toda la carga. En la solución iónica, la corriente es transportada por el movimiento de iones positivos y negativos masivos. Por lo que el paso de la corriente es acompañado de un transporte de materia. Además, la transferencia de carga a través de la interfaz metal-solución genera una reacción electroquímica [10].

La ecuación que gobierna la distribución de potencial se deduce de la ecuación de continuidad, que para este caso es la conservación de la carga en el dominio, y requiere que la densidad de corriente se relacione con la carga, mediante la siguiente expresión:

$$\nabla i = -\frac{\partial Q}{\partial t} \quad (1.2)$$

Para el caso de estado estable el lado derecho de la ecuación (1.2) es cero. Ya que las condiciones no cambian en el tiempo. Y aplicando la relación de intensidad de campo eléctrico:

$$E = -\nabla P \quad (2.2)$$

Y la Ley de ohm

$$i = \sigma E \quad (3.2)$$

La ecuación de continuidad (1.2) se transforma en

$$\nabla \cdot \sigma \nabla P = 0 \quad (4.2)$$

Si se considera un medio uniforme e isotrópico, en el cual la conductividad es la misma en todo el dominio, se tiene:

$$\nabla^2 P = 0 \quad (5.2)$$

La expresión que resulta se conoce como la ecuación de Laplace. Esta deducción se cumple para cualquier conductor eléctrico que presente un comportamiento ohmico y de acuerdo al trabajo realizado por Kohlrausch [11], estableció que las soluciones electrolíticas obedecían exactamente la ley de Ohm.

Se puede llegar a la ecuación de Laplace mediante un análisis estableciendo la ecuación general del transporte de masa, ya que la diferencia de los electrones, los iones tienen una masa mayor que estos. El flux de iones (N) en una solución electrolítica depende de tres mecanismos [12], que son:

- Migración: movimiento de los iones provocado por un gradiente de potencial en la solución.
- Difusión: transporte de los iones provocado por un gradiente de concentración en la solución.
- Convección: El transporte de iones se genera debido a que existen diferencias de densidad o de temperatura en el electrolito y este comienza a desplazarse como conjunto, o bien algunas partes del mismo con respecto a otras.

Por consiguiente el efecto de cada uno de los mecanismos de transporte antes mencionados en el flux de iones para cada una de las especies involucradas se representa de forma matemática de la siguiente manera:

$$N_j = -z_j u_j F C_j \nabla P - D_j \nabla C_j + v C_j \quad (6.2)$$

Donde el primer término corresponde a la migración, el segundo a la difusión y finalmente el tercero a la convección. Ahora desarrollando un balance de masa sobre un elemento de volumen se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla N_j + R_j \quad (7.2)$$

Donde C es la concentración de la especie j, N es el vector flux para la especie j y R es la velocidad de generación de especies j debido a reacciones homogéneas en el seno de la solución. Si se considera que no ocurren reacciones en el electrolito y que las reacciones que ocurren se llevan acabo en la superficie del electrodo y son de tipo heterogéneas el valor de la velocidad de reacciones homogéneas es igual a cero, $R=0$. La siguiente suposición, es que no existen gradientes de concentración de las especies involucradas en el seno del electrolito esto provoca que el segundo termino de la ecuación (6.2) sea igual a cero. También considerando condiciones de estado estable, la ecuación (7.2) queda:

$$-\nabla N_j = 0 \quad (8.2)$$

Ahora si el único mecanismo de transporte a través del electrolito es la migración, y no se presenta un gradiente de concentración ni convección, sustituyendo (6.2) en (8.2) se tiene:

$$-\nabla(-z_j u_j C_j F(\nabla P)) = 0 \quad (9.2)$$

Si se multiplica todo por $z_j F$ y se suman todas las especies involucradas se tiene:

$$z_j F \left(\nabla \left(z_j u_j C_j F (\nabla P) \right) = 0 \right) \rightarrow \nabla \left(F^2 \sum_j z_j^2 u_j C_j (\nabla P) \right) = 0 \quad (10.2)$$

Donde $F^2 \sum_j z_j^2 u_j C_j = k$ es la conductividad eléctrica de la solución electrolítica en función de las movilidades iónicas de las especies involucradas [13,14], y la expresión (10.2) se transforma a:

$$\nabla(k \nabla P) = 0 \quad (11.2)$$

Si el medio tiene una conductividad uniforme y no varía con respecto a la dirección, se puede extraer la conductividad del paréntesis en la ecuación (10.2) y pasarlo dividiendo al lado derecho del signo de igual, se tiene:

$$\nabla^2 P = 0 \quad (12.2)$$

Que es nuevamente la ecuación de Laplace. La cual gobierna la distribución de potenciales en el seno del electrolito o medio conductor iónico.

DOMINIO DE CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA.

Este dominio está constituido por los módulos a través de los cuales el transporte de la carga son los electrones del material. Y la conducción eléctrica en el sólido tiene un comportamiento óhmico.

$$i = \kappa \nabla P \quad (13.2)$$

La ecuación que gobierna la distribución de potenciales en este dominio es la ecuación de Laplace y su deducción se puede apreciar en el punto anterior.

INTERFAZ METAL-SOLUCIÓN

En los puntos anteriores se desarrollaron las ecuaciones que describen el comportamiento eléctrico en el electrolito (conductor iónico) y el metal (conductor electrónico). En este punto se tratará lo que sucede en la interfaz de estos dos dominios y se establecen las ecuaciones.

La representación matemática de las reacciones que toman lugar en la superficie del ánodo y estructura, se obtienen a través de la relación entre potencial y densidad de corriente, ya que la esencia de las reacciones electroquímicas es la transferencia de electrones en la interfaz. En 1905 Tafel determinó de forma experimental, por primera vez, una relación matemática entre potencial y corriente. La cual se conoce hoy en día como Ley de Tafel.

$$\eta = \beta \log_{10} \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (14.2)$$

Donde i_o es la densidad de corriente de intercambio, η es la polarización, que es la desviación del potencial de corrosión o mixto al pasar una corriente por la interfaz, también se define como la diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial aplicado o medido (P_m), este último resulta ser la diferencia que se obtiene al medir con un voltímetro el voltaje entre el metal (P_M) y un electrodo de referencia (P_{ref}).

$$\eta = (P_M - P_{ref}) - P_{corr} = P_m - P_{corr} \quad (15.2)$$

β es la pendiente de Tafel, la cual queda determinada para el caso anódico y catódico por la siguiente expresión

$$\beta_A = \frac{RT}{\alpha nF} ; \beta_C = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (16.2)$$

Donde R y T son la constante universal de los gases y la temperatura absoluta en kelvin, n representa el número de cargas involucradas en la reacción electroquímica y F es la constante de Faraday, α es el coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría y está relacionado con la barrera de energía para la transferencia ion-electrodo. El valor de este factor se encuentra en la mayoría de los casos alrededor de 1/2. En la tabla 1.2 se pueden observar algunos valores comunes de las pendientes de Tafel.

TABLA 1.2. Pendientes de Tafel.

Reacción	Pendiente de Tafel (mV/decada)
Oxidación del Fe	59
Reducción del O ₂	100
Evolución de H ₂	118
Evolución Cl ₂	100
Oxidación de Mg	60

Esta expresión está limitada para el caso en el cual la velocidad de la reacción está controlada por la transferencia de carga en la interfaz metal-solución.

Posteriormente, en la década de 1930 Butler y Volmer dedujeron una expresión que relaciona el potencial con la densidad de corriente tanto de la reacción anódica como la catódica [15], a esta relación Bockris la llamo la ecuación de Butler-Volmer. Y se deduce a partir de la cinética de las reacciones de oxidación y reducción, en la referencia [16] se

puede ver la deducción detallada de la ecuación de Butler-Volmer. La densidad de corriente neta esta dada por:

$$i = i_o \left[e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} - e^{-\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \right] \quad (17.2)$$

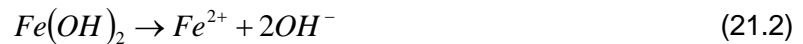
Donde β es la pendiente de Tafel y los subíndices a y c representan la pendiente anódica y catódica, respectivamente, La conservación de la carga requiere que la reacción anódica esté balanceada por una reacción catódica, lo cual lleva a una corriente neta igual a cero.

$$I_{neta} = i_a + i_c = 0 \quad (18.2)$$

Durante el proceso electroquímico de la corrosión, varias reacciones anódicas (oxidación) y catódicas (reducción) podrían ocurrir en la superficie de los electrodos y deben cumplir la relación (16.2). La principal reacción anódica en la corrosión de una estructura de acero enterrada o inmersa en una solución acuosa es [17]:



La cual resulta del mecanismo propuesto por Bockris y Reddy [16] para la oxidación del Fe



Como esta reacción esta controlada únicamente por la transferencia de carga su expresión cinética se puede escribir de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer, como:

$$i = i_o \left[e^{\left[\frac{\eta_{a,Fe^{2+}}}{\beta_{a,Fe^{2+}}}\right]} - e^{-\left[\frac{\eta_{c,Fe^{2+}}}{\beta_{c,Fe^{2+}}}\right]} \right] \quad (22.2)$$

Las principales reacciones catódicas son la evolución de gas hidrógeno (21.2) en ambientes ácidos, reducción de oxígeno disuelto (22.2) y descomposición del agua (23.2).



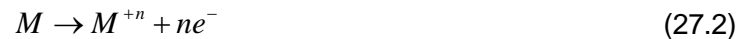
Cuando la estructura es colocada bajo el control de un sistema de protección catódica adecuado, las reacciones anódicas (corrosión) son transferidas de la estructura a los ánodos. El flujo de la corriente es revertido por este proceso electroquímico y la superficie de la estructura se vuelve catódica una vez que la reacción ocurre. Si la solución es aerada, la reducción del oxígeno (22.2) puede llegar a ser posible y podría ocurrir en

lugar de, o junto con, la reacción de evolución del hidrógeno (21.2), dependiendo del potencial al cual se encuentre sometido la estructura. La expresión para la velocidad de reacción del oxígeno se asume que es de naturaleza Tafeliana. Por lo tanto una expresión de dos parámetros se puede obtener de la misma manera que para el caso de las reacciones del hierro, ecuación (25.2).

En los ánodos de sacrificio, el metal anódico simplemente se disuelve (25.2) debido a la diferencia de potencial inherente entre ánodos y estructura. Como la estructura se comportará como cátodo, en presencia de un ambiente acuoso anaeróbico se llevará a cabo la reacción de evolución del hidrógeno (21.2) y esta sigue la cinética de Tafel, así que la ecuación que describe su comportamiento cinético es.

$$i = i_o \left[e^{\left[\frac{\eta_{a,H_2}}{\beta_{a,H_2}} \right]} - e^{\left[\frac{\eta_{c,H_2}}{\beta_{c,H_2}} \right]} \right] \quad (26.2)$$

En contraste, si el ánodo es un metal noble o electroquímicamente inerte, pero eléctricamente conductor, tendrá lugar preferentemente la oxidación del ambiente [18]. Por consiguiente, en agua la reacción será la ecuación (26.2).



El potencial de corrosión P_{corr} es la diferencia de potencial entre un electrodo de referencia y una superficie que se corroe libremente. El potencial de corrosión difiere del potencial de equilibrio debido a que más de una reacción toman lugar. El potencial de corrosión también es una función del contenido de oxígeno. Cuando el nivel de oxígeno es bajo, se observa un potencial de corrosión más negativo, el cual puede ser asociado a una velocidad de corrosión menor.

La corriente total está dada por la suma de las ecuaciones de la forma (26.2), existe una para cada reacción y la suma puede ser escrita como

$$i = \left[e^{\left[\frac{\eta_{a,Fe}}{\beta_{a,Fe}} \right]} - e^{\left[\frac{\eta_{c,Fe}}{\beta_{c,Fe}} \right]} \right] + \left[e^{\left[\frac{\eta_{a,O_2}}{\beta_{a,O_2}} \right]} - e^{\left[\frac{\eta_{c,O_2}}{\beta_{c,O_2}} \right]} \right] + \left[e^{\left[\frac{\eta_{a,H_2}}{\beta_{a,H_2}} \right]} - e^{\left[\frac{\eta_{c,H_2}}{\beta_{c,H_2}} \right]} \right] \quad (29.2)$$

Se puede calcular el potencial de corrosión de esta ecuación, igualando a cero y resolviendo para $P = P_{\text{corr}}$. Este es el mismo potencial que sería medido bajo condiciones experimentales de cero corriente. Este potencial se toma con un electrodo de referencia cerca de la superficie del metal.

Si se encuentran dos metales diferentes conectados entre sí y sumergidos en un electrolito continuo, uno de los metales se corroerá a una velocidad mayor, mientras que el otro se corroerá a una velocidad menor. Si las expresiones que definen su cinética son conocidas, estas se pueden utilizar como condiciones de frontera en un método numérico. Las ecuaciones de la forma (26.2), figura 2.2, son utilizadas para describir las condiciones en la frontera. Pero, casi siempre una de las reacciones tendrá limitaciones por transferencia de masa. Esto se debe a que el reactante debe llegar del electrolito. Una de las formas comunes para sistemas de tierra y acero desnudo en estado estable, propuesta inicialmente por Nisancioglu es [19,20,21]:

$$i = e^{\left[\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{Fe}}\right]} - \left[\frac{1}{i_{\text{lim},O_2}} - e^{\left[\frac{\eta_{O_2}}{\beta_{O_2}}\right]} \right]^{-1} - e^{\left[\frac{\eta_{H_2}}{\beta_{H_2}}\right]} \quad (30.2)$$

donde i_{lim,O_2} es la densidad de corriente límite por transferencia de masa para la reacción del oxígeno. Esto significa que la porción de la corriente debida a la reducción de oxígeno no puede exceder el valor de i_{lim,O_2} . En cambio no existe limitación para la reacción de evolución del hidrógeno debido a que se asume que siempre hay suficiente agua alrededor del tubo para que se lleve a cabo la reacción.

MODELO MATEMÁTICO.

Habiendo definido las ecuaciones gobernantes de un sistema de protección catódica se procede en este punto a conjuntar estas ecuaciones y especificar las condiciones de frontera. En el siguiente esquema se muestra el caso de geometría general de un modelo de protección catódica (figura 3.2).

De acuerdo a la figura 3.2, se representa el modelo general de un sistema de protección catódica, y se distinguen cada uno de los dominios, el conductor iónico es el interior del círculo donde la ecuación que gobierna la distribución de potenciales es la de Laplace. El dominio del conductor electrónico se representa por la superficie de color gris.

Generalmente el material de este dominio es un metal, el cual tiene una conductividad muy alta, del orden de $10^5 \text{ Ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$, esta propiedad tiene como consecuencia que se generen pequeñas diferencias de voltaje al pasar una corriente a través de él. Las que resultan insignificantes si se comparan con las que se pueden generarse en el seno del electrolito, donde generalmente las conductividades son del orden de 10^{-3} a $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$. Por lo que únicamente se debe considerar el efecto de la caída de voltaje cuando el conductor electrónico es un grande, como es el caso de una tubería enterrada.

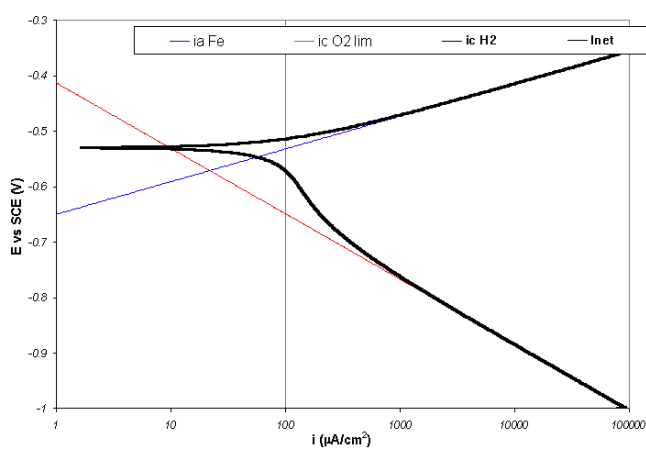


Figura 2.2. Curva de polarización de cada una de las semi-reacciones (líneas de colores) y la curva total aparente, línea negra continua.

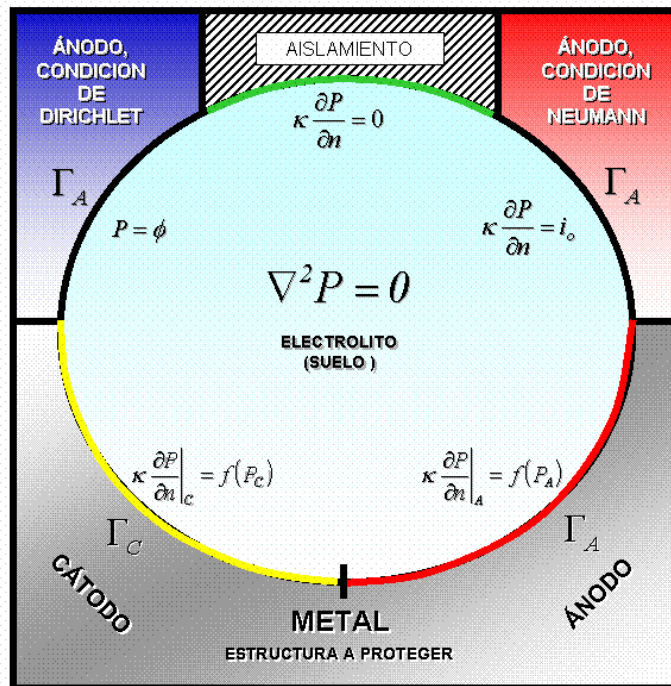


Figura 3.2. Geometría general del modelo y condiciones de frontera.

En las interfaces entre el electrolito y el metal es donde ocurre el fenómeno de interés para este trabajo, ya que la corrosión electroquímica es un proceso que se lleva a cabo en la superficie de los metales. Y observando la figura 3.2, se puede apreciar que esta superficie está representada por las condiciones de frontera entre los dos conductores, el iónico y electrónico. Kasper [22,23] describió las condiciones de frontera en problemas de campo, representados por la ecuación de Laplace, las cuales son:

Potencial constante (ϕ_0): Especificación de un potencial constante sobre un fragmento de la frontera (condición de frontera primaria), también es llamada condición de frontera de Dirichlet. La representación en un modelo de protección catódica es un potencial impuesto por un sistema de corriente impresa, o un electrodo no polarizable, por ejemplo el comportamiento anódico del cinc. Generalmente se utiliza para representar el comportamiento del ánodo.

$$\Gamma_A = P = \phi_0 \quad (31.2)$$

Densidad de corriente constante: Se conoce como condición de frontera de Neumann (condición de frontera secundaria), Representa una densidad de corriente constante impresa en la estructura a proteger por una fuente externa de corriente directa. También se

puede aplicar para modelar el efecto de una corriente vagabunda que genere una interferencia en la protección.

$$\Gamma_A = \frac{\partial P}{\partial n} = i_o \quad (32.2)$$

Condición de frontera mixta: Este tipo es una combinación de los tipos primarios y secundarios, también se le conoce como condición de frontera de Robin. Se emplea para describir sistemas que contienen cualquier combinación de las condiciones anteriores o de las siguientes.

Condición de frontera de terciaria: Este tipo se presenta cuando el problema tiene únicamente condiciones de frontera de Neumann y el problema no tiene una solución única. El problema se puede solucionar estableciendo una relación lineal entre la densidad de corriente aplicada y el potencial de polarización.

$$\Gamma_C = i_p(P) = KP \quad (33.2)$$

Esta situación se puede aplicar a electrodos reales siempre pero tiene la limitante de que la polarización sea menor a ± 20 mV a partir del potencial de corrosión. Se conoce como polarización de bajo campo o pretafeliano, es en esta región donde es válida la relación de Stern - Geary.

Condición de frontera de cuarto tipo: En este tipo la relación entre la densidad de corriente y el potencial en la frontera es no lineal. Este tipo de relación se presenta en la mayoría de los casos reales, con este tipo de expresión se representan varias reacciones en la superficie y se ajusta a una ecuación de la forma (30.2), los cuales son datos obtenidos experimentalmente.

$$\Gamma_C = i_p = f(P) \quad (34.2)$$

El problema de diseñar un sistema de protección catódica en base en resolver las ecuaciones expuestas en este capítulo, ya que de esta solución se puede tener una visión de cual es la distribución de los potenciales en la superficie de la estructura y bajo los criterios mencionados de la normatividad NACE se puede determinar las zonas con protección, o sin ella, para una geometría dada y condiciones como resistividad del medio, corriente externa aplicada, etc. Ahora bien, resulta por demás complicado obtener una solución por métodos analíticos de este problema debido que se cuenta con condiciones de

frontera no lineales y geometrías complicadas para la mayoría de las aplicaciones reales. Es por esto que para obtener la solución se ha de recurrir a métodos numéricos.

CAPITULO III

FORMULACIÓN DE LOS MÉTODOS NUMERICOS.

En este capítulo se desarrollan las formulaciones del modelo matemático para encontrar su solución mediante métodos numéricos, se describen cada una de estas formulaciones y posteriormente en el capítulo IV, se verá su implementación en programas de computadora, mediante el lenguaje de programación Visual Basic 6.

El modelo matemático mostrado en el capítulo II consiste en una ecuación diferencial parcial, específicamente la ecuación de Laplace, la cual es una expresión de tipo lineal, que describe la distribución de los potenciales electroquímicos a través de un electrolito (agua o suelo). Por lo tanto la variable de campo es la diferencia de potencial entre la estructura y un electrodo de referencia. Se tiene como variable secundaria la densidad de corriente, la cual se obtiene a partir de la variable de campo y la ley de Ohm.

En las condiciones de frontera para este problema se presentan al menos una función de tipo no lineal que trae como consecuencia que sea casi imposible encontrar la solución por métodos analíticos para casos con geometrías complejas.

Empleando métodos analíticos se han resuelto casos con geometrías sencillas, destacando los trabajos realizados por Sunde [24] y Dwight [25] sobre los efectos de la geometría en la conducción eléctrica en suelos, pero presenta la limitante de que no se consideran los efectos de polarización en los electrodos. En la década de los 40 Kasper publicó una serie de artículos [22,26-29] en los que teniendo como base la teoría fundamental de electricidad calculó distribuciones de corriente en sistemas de electrodeposición y representan los primeros intentos de aplicación de la teoría en sistemas electroquímicos. Wagner y Waber continuaron el trabajo de Kasper pero con una aplicación más práctica, Wagner [30] en base a las matemáticas y algunos casos de Kasper, encontró una relación entre geometría y polarización que lo llevaron a la creación de un parámetro adimensional, hoy conocido como Número de Wagner, muy empleado

en las técnicas de electrodeposición de metales. Pero todos estos trabajos están limitados a problemas con geometría sencilla y relaciones de polarización lineales.

No fue sino hasta la década de los 60 y 70 cuando el desarrollo de los sistemas computacionales permitió emplear métodos numéricos. A pesar de que la teoría de estos métodos fue desarrollada desde finales del siglo XIX y principios del XX, el gran esfuerzo de cálculo necesario los limitó en su aplicación hasta el desarrollo de la computación. Los métodos numéricos que más se han utilizado para encontrar una solución a problemas de corrosión son el método de diferencias finitas (MDF), el método de elementos finitos (MEF) y el método de elementos de contorno (MEC).

MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS (MDF).

Dentro de estos métodos el primero en ser aplicado al problema de corrosión fue el de diferencias finitas (MDF), el cual se empleó para la determinación de la distribución de potenciales en celdas galvánicas, una aplicación de este método se puede ver en el trabajos de Smyrl y Newmann [31]. La formulación de este método en la solución del modelo mostrado en el capítulo II, se muestra a continuación y en especial para una geometría rectangular en la cual se tiene en la base del rectángulo el ánodo y cátodo (figura 1.3).

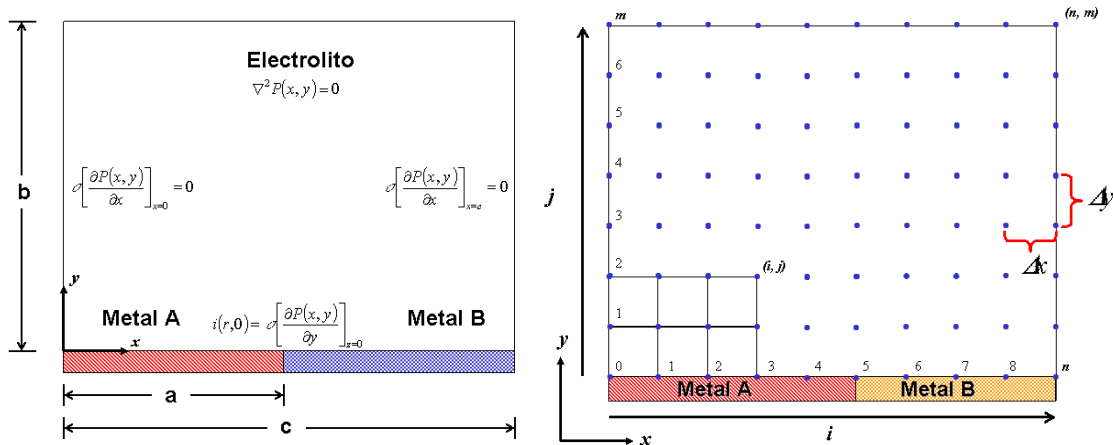


Figura 1.3. Geometría y discretización del dominio solución rectangular de la ecuación de Laplace para el MDF.

Se parte de la ecuación de Laplace, la cual es una ecuación elíptica. Para la deducción de esta ecuación (ver capítulo II) se empleó un balance alrededor de un elemento discreto para obtener una ecuación algebraica de diferencias, la cual al tomar el límite, se transforma en una ecuación diferencial de diferencias

$$\nabla^2 P(x, y) = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0 \quad (1.3)$$

Para la solución numérica, las representaciones en diferencias finitas (1.3) basadas en el tratamiento del plano como una malla de puntos discretos, figura 1.3, son substituidas por las derivadas parciales de la ecuación de Laplace, con esto la ecuación diferencial parcial es transformada en una ecuación algebraica de diferencias

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \approx \frac{P_{i+1,j} - 2P_{i,j} + P_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad ; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \approx \frac{P_{i,j+1} - 2P_{i,j} + P_{i,j-1}}{\Delta y^2} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} \approx \frac{P_{i+1,j} - P_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial y} \approx \frac{P_{i,j+1} - P_{i,j-1}}{2\Delta y} \quad (3.3)$$

Sustituyendo lo anterior (2.3) en la ecuación de Laplace (1.3), queda

$$\frac{P_{i+1,j} - 2P_{i,j} + P_{i-1,j}}{\Delta x^2} + \frac{P_{i,j+1} - 2P_{i,j} + P_{i,j-1}}{\Delta y^2} = 0 \quad (4.3)$$

Multiplicando la ecuación (4.3) por Δy^2 , se tiene:

$$\left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)^2 (P_{i+1,j} - 2P_{i,j} + P_{i-1,j}) + P_{i,j+1} - 2P_{i,j} + P_{i,j-1} = 0 \quad (5.3)$$

Si se substituye a $\lambda = \left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)$, y despejando $P_{i,j}$ queda:

$$P_{i,j} = \frac{1}{2(I + \lambda^2)} [P_{i,j+1} + P_{i,j-1} + \lambda^2 (P_{i+1,j} + P_{i-1,j})] \quad (6.3)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación laplaciana en diferencias para intervalos diferentes en x e y, donde $P_{i,j}$ es el potencial en cada uno de los nodos en el seno del electrolito o dominio iónico.

Ahora para las condiciones de frontera que se aplican a las paredes laterales, se muestran en la expresión (7.3) en diferencias finitas, las cuales se consideran como aislamientos por lo tanto la densidad de corriente que pasa a través de ellas es cero.

$$\sigma \left[\frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x=0} = \sigma \left[\frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x=c} \approx \sigma \left[\frac{P_{i+1,j} - P_{i-1,j}}{2\Delta x} \right] \approx 0 \quad (7.3)$$

Realizando las sustituciones en (6.3) y despejando $P_{0,j}$ y $P_{n,j}$ (donde $j=1$ hasta $j=m-1$) y se obtienen las ecuaciones (8.3 y 9.3) para las paredes laterales del rectángulo.

$$P_{0,j} = \frac{1}{2\left(1 + \frac{1}{\lambda^2}\right)} \left[2P_{2,j} + \frac{1}{\lambda^2} (P_{1,j+1} + P_{1,j-1}) \right] \quad (8.3)$$

$$P_{n,j} = \frac{I}{2\left(I + \frac{I}{\lambda^2}\right)} \left[2P_{n-1,j} + \frac{I}{\lambda^2} (P_{n,j+1} + P_{n,j-1}) \right] \quad (9.3)$$

En la interfaz entre el metal y el electrolito es donde ocurre el fenómeno de interés, la degradación de uno de los electrodos (ánodo) y la inmunidad del otro (cátodo), y como se mencionó esta condición de frontera representa una relación entre el potencial y la densidad de corriente, dicha relación generalmente es de tipo no lineal se obtiene:

$$I = f(P) = \sigma \left[\frac{\partial P}{\partial y} \right]_{y=0} \approx \sigma \left[\frac{P_{i,j+1} - P_{i,j-1}}{2\Delta y} \right] \quad (10.3)$$

Sustituyendo (10.3) en (6.3) y despejando el potencial, se obtiene la ecuación en diferencias finitas para la condición de frontera, donde I es la densidad de corriente en función del potencial

$$P_{i,1} = \frac{I}{2(I + \lambda^2)} \left[2P_{i,2} - 2\left(\frac{I\Delta y}{\sigma}\right) + \lambda^2 (P_{i+1,j} + P_{i-1,j}) \right] \quad (11.3)$$

Con estas expresiones (6.3, 8.3, 9.3, 11.3) se tiene el sistema de ecuaciones lineales a resolver. Si el dominio descrito por la ecuación de Laplace se divide en incrementos iguales de Δx y Δy , se simplifica el cálculo y mediante un método iterativo se obtienen los valores nodales de potencial ($P_{i,j}$) para $i = 1, 2, \dots, n-1$ y $j = 1, 2, \dots, m-1$.

METODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF).

El método de elementos finitos involucra la discretización o división del dominio continuo (electrolito) en un número de subdominios o elementos y en cada uno de estos se formula una solución de la variable de campo. Posteriormente se suman cada una de estas soluciones sobre el total del dominio con el fin de obtener un sistema de ecuaciones que puede ser resuelto por diferentes métodos y obtener la distribución de potenciales en estado estable en todo el dominio.

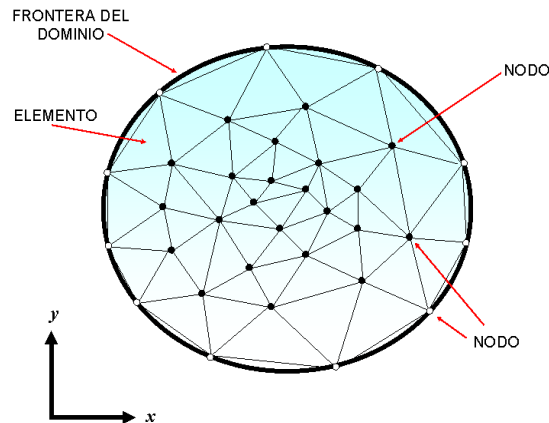


Figura 2.3. Discretización del dominio 2D, este se divide en elementos o subdominios, para este caso son elementos triangulares.

La aplicación del MEF para obtener la solución de problemas en electroquímica se remonta en el tiempo 30 años atrás. Sin embargo los fundamentos sobre los cuales esta basada se encuentran desde hace aproximadamente 60 años, como son el desarrollo de la cinética en electroquímica por parte de Wagner, Traed, Bockris, Stern, entre otros, y en el área del MEF se encuentran físicos e ingenieros quienes han desarrollado esta técnica numérica en aplicaciones de mecánica, transferencia de calor y análisis estructural, entre estos se destacan autores como Courant [32] que en 1943 publicó un artículo en el cual modeló problemas de torsión usando interpolación lineal por partes sobre regiones triangulares. En 1960 Clough [33] fue el primero en emplear el término elemento finito. Y el primer libro sobre elemento finito fue publicado por Zienkiewicz y Cheung [34] en 1967.

La formulación del elemento en el MEF se fundamenta en el método de residuos ponderados (MRP). Esta aproximación es más generalizada ya que no se basa en la disponibilidad de una traslación directa de las propiedades físicas a una matriz matemática, un recuento preciso del balance total de energía, o una declaración variacional conocida del problema. Este método utiliza aproximaciones sucesivas por funciones de prueba sobre el subdominio del elemento de electrolito [35]. La solución verdadera (P) en cualquier punto del subdominio es aproximada por una función (P^*), tal que el error o residual (R) se defina como:

$$R = P - P^* \quad (12.3)$$

Variando en magnitud a través del dominio, se desea que esta diferencia sea minimizada sobre el subdominio (elemento). En general, la mejor aproximación se lleva a cabo bajo el

requerimiento matemático de que las integrales de los residuales sumen cero sobre los M subdominios (elementos) del dominio.

$$\int_{\Omega} W_i (P - P^*) d\Omega = \int_{\Omega} W_i R_{\Omega} d\Omega = 0 \quad (13.3)$$

donde W_i son las funciones ponderadas para las M integrales que conforman el dominio. En la mayoría de las aplicaciones de este método las funciones de prueba son usadas como las funciones ponderadas. Para problemas de campos escalares, como temperaturas y problemas electroquímicos, no existe residual como resultado de los cálculos debido a que la función de potencial en si misma es calculada, así que para un conjunto particular de superficies de flux, la solución es calculada exactamente. El caso especial del MRP en donde las funciones de interpolación son usadas para las funciones ponderadas es el método de Garlekin, se formula para el caso de problemas electroquímicos en estado estable, a continuación.

La ecuación de Laplace que describe la conducción electrolítica se presenta como la relación de campo, como se pudo ver en el capítulo II:

$$\nabla \cdot \kappa (\nabla P) = \nabla^2 P = 0 \quad (14.3)$$

Para un medio de conductividad uniforme se expande a:

$$\kappa_{xx} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \kappa_{yy} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \kappa_{zz} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0 \quad (15.3)$$

Esta sujeta a la condición de frontera de Dirichlet: $P = P_B = \text{constante}$, en la superficie Γ_1 . La ecuación de Laplace aplica si el término de generación de corriente de polarización (i_p) es considerado en la condición de frontera de flux de superficie natural (Neumann):

$$\kappa_{xx} \frac{\partial P}{\partial x} n_x + \kappa_{yy} \frac{\partial P}{\partial y} n_y + \kappa_{zz} \frac{\partial P}{\partial z} n_z + i_p = 0 \quad (16.3)$$

En la superficie Γ_2 se considera como aislada por lo tanto $i_p = 0$, por lo tanto la ecuación (15.3) se reduce a la condición de frontera natural homogénea:

$$\kappa_{xx} \frac{\partial P}{\partial x} n_x + \kappa_{yy} \frac{\partial P}{\partial y} n_y + \kappa_{zz} \frac{\partial P}{\partial z} n_z = 0 \quad (17.3)$$

La solución que se busca (distribución de potenciales) es aquella que satisfaga la relación de campo (ecuación de Laplace) sujeta a las condiciones de frontera en Γ_1 y Γ_2 .

Para problemas de campos escalares, como conducción de calor y conducción eléctrica con condiciones de frontera electrónicas, la solución potenciales nodales se determina

exactamente, sin residuales. El potencial electroquímico puede ser aproximado con un elemento (e) utilizando las funciones de interpolación o de forma (N_i), estas funciones dependen del tipo de elemento:

$$P^{*(e)} = \sum_{i=1}^n [N_i P_i] = [N]^{(e)} \{P\}^{(e)} \quad (18.3)$$

donde $P^{*(e)}$ es el potencial aproximado en cualquier punto dentro del elemento, $[N]$ son las funciones de interpolación definidas sobre el elemento, y $\{P\}^{(e)}$ es el vector de valores nodales indeterminados del potencial para los n nodos del elemento (e). La utilización de las funciones de interpolación por elemento como la función ponderada es el caso especial del MRP conocido como método de Garlekin (MG).

El criterio de Garlekin para minimizar el residual (R) de una función f, la cual representa una ecuación diferencial parcial (EDP):

$$\int f(P^*) = R \rightarrow 0 \quad (19.3)$$

donde f esta definida por:

$$\int f(P) = \int w_i(R) d\Omega = 0 \quad (20.3)$$

$$\int_{\Omega^{(e)}} w_i \left(\kappa_{xx} \frac{\partial^2 P^*}{\partial x^2} + \kappa_{yy} \frac{\partial^2 P^*}{\partial y^2} + \kappa_{zz} \frac{\partial^2 P^*}{\partial z^2} \right) d\Omega = 0 \quad (21.3)$$

La introducción de la condición de frontera de superficie, densidad de corriente, requiere la integración por partes de la ecuación (21.3) para reducir el orden de la ecuación. Para el primer término con $d\Omega = dx dy dz$ y $dy dz = n d\Gamma$:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega^{(e)}} w_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_{xx} \frac{\partial P^*}{\partial x} \right) dx dy dz &= \iint_{z y} \kappa_{xx} \frac{\partial P^*}{\partial x} w_i dy dz - \iiint_{z y x} \kappa_{xx} \frac{\partial P^*}{\partial x} \frac{\partial w_i}{\partial x} dx dy dz = \\ &= \int_{\Gamma^{(e)}} \kappa_{xx} \frac{\partial P^*}{\partial x} n_x w_i d\Gamma^{(e)} - \int_{\Omega^{(e)}} \kappa_{xx} \frac{\partial P^*}{\partial x} \frac{\partial w_i}{\partial x} d\Omega \end{aligned} \quad (22.3)$$

Desarrollando esta integración a todos los términos de la ecuación (21.3) e incorporando la suposición de que la conductividad del electrolito es isotrópica, se obtiene:

$$-\kappa \int_{\Omega^{(e)}} \left(\frac{\partial P^*}{\partial x} \frac{\partial w_i}{\partial x} + \frac{\partial P^*}{\partial y} \frac{\partial w_i}{\partial y} + \frac{\partial P^*}{\partial z} \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) d\Omega + \kappa \int_{\Gamma^{(e)}} \left(\frac{\partial P^*}{\partial x} n_x + \frac{\partial P^*}{\partial y} n_y + \frac{\partial P^*}{\partial z} n_z \right) w_i d\Gamma^{(e)} = 0 \quad (23.3)$$

El segundo término de la ecuación (23.3) permite la introducción de la condición de frontera natural (la densidad de corriente en la superficie, y por definición (13.2), se obtiene:

$$-\kappa \int_{\Omega^{(e)}} (\nabla w_i \bullet \nabla P^*) d\Omega + \int_{\Gamma^{(e)}} i_p N_i d\Gamma^{(e)} = 0 \quad (24.3)$$

En la ecuación (24.3), $[i_p = [i_x, i_y, i_z] \bullet [n_x, n_y, n_z]$ es la densidad de corriente aplicada como frontera de flux, V es el volumen de interés, $\Gamma^{(e)}$ es la superficie en la cual $i_p = f(E)$ es aplicada y los superíndices (e) representa un solo elemento.

$$-\kappa \int_{\Omega^{(e)}} \left[\begin{array}{c} \left\{ \frac{\partial w_i}{\partial x} \quad \frac{\partial w_i}{\partial y} \quad \frac{\partial w_i}{\partial z} \right\} \bullet \left\{ \begin{array}{c} \frac{\partial P^*}{\partial x} \\ \frac{\partial P^*}{\partial y} \\ \frac{\partial P^*}{\partial z} \end{array} \right\} \end{array} \right] d\Omega^{(e)} = \int_{\Gamma^{(e)}} i_p N_i d\Gamma^{(e)} \quad (25.3)$$

Las funciones de interpolación son definidas previamente para cada tipo de elemento en particular (P. ej. Lineales, parabólicas, cúbicas, etc. funciones de posición dentro del elemento). Los flux de corriente pueden ser calculados de forma secundaria a partir de los gradientes de potencial y la conductividad.

ELEMENTOS Y FUNCIONES DE FORMA.

Un aspecto fundamental del MEF es la selección adecuada de la geometría del elemento y la función de forma que describe el comportamiento de dentro del elemento de la variable de campo, la cual en el caso que nos ocupa es el potencial (P).

Dentro de las geometrías de elementos mas usadas se encuentran las lineales para situaciones en las únicamente una coordenada varia a lo largo de un componente, un ejemplo sería una barra sometida a la acción de una carga de tracción o un conductor eléctrico de área de sección transversal uniforme sometida a una diferencia de voltaje. Para casos en 2D los más comúnmente empleados son de forma triangular y rectangular. Los triangulares presentan ciertas ventajas sobre los rectangulares para situaciones en las que existen curvas en la frontera que define el dominio [41], es por esta razón que se van a utilizar este tipo de elemento para la implementación del programa. Para los casos de 3D las geometrías mas empleadas son la tetraédrica y hexaédrica. Estas geometrías de elementos son las más sencillas y más comúnmente empleadas.

Las funciones de forma determinan la distribución de la variable de campo en el elemento y el numero de nodos que debe existir en un elemento queda determinado también por esta; por ejemplo, cuando se emplea una función de forma lineal en elementos unidimensionales se necesitan dos nodos por cada elemento, ya que para definir una línea se necesitan cuando menos dos puntos. Si se emplea una función de forma

cuadrática se necesitarían tres nodos, en una función de forma cúbica se necesitarían 4 nodos, etc.

ELEMENTOS TRIANGULARES CON FUNCIÓN DE FORMA LINEAL.

La región bidimensional se divide en triángulos de lados rectos. Los puntos donde se encuentran los vértices de los triángulos se llaman nodos y cada triángulo formado por tres nodos y tres lados se llama elemento. Los elementos llenan todo el dominio, excepto una pequeña región en la frontera. Esta región no cubierta aparece en fronteras curvas y puede reducirse escogiendo elementos mas pequeños. El campo de potenciales dentro del elemento esta dado por la expresión:

$$P = N_1 P_1 + N_2 P_2 + N_3 P_3 = [N_1 \quad N_2 \quad N_3] \cdot \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{Bmatrix} = [(\xi) \quad (\eta) \quad (1-\xi-\eta)] \cdot \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{Bmatrix} \quad (26.3)$$

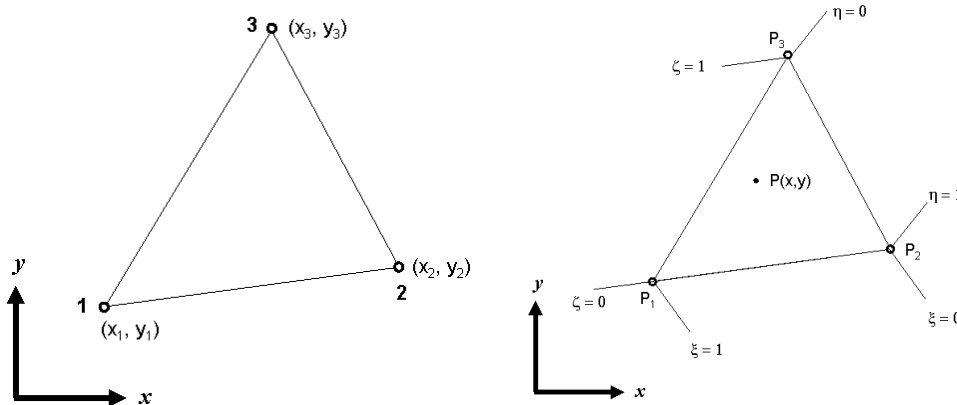


Figura 3.3. Elemento triangular de tres nodos. Izquierda: elemento con coordenadas locales y derecha elemento maestro en coordenadas naturales.

Donde N son las funciones de forma del elemento y P . Debido a que es un elemento isoparamétrico se cumple para las coordenadas

$$\begin{aligned} x &= N_1 x_1 + N_2 x_2 + N_3 x_3 \\ y &= N_1 y_1 + N_2 y_2 + N_3 y_3 \end{aligned} \quad (27.3)$$

En base a la regla de la cadena de diferenciación se obtiene

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial P}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial P}{\partial y} \end{Bmatrix} \quad (28.3)$$

Donde la matriz jacobiana esa dada por

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (x_1 - x_3) & (y_1 - y_3) \\ (x_2 - x_3) & (y_2 - y_3) \end{bmatrix} \quad (29.3)$$

De la ecuación (28.3) se despeja ∇P y se obtiene

$$\mathbf{BP}^{(e)} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial P}{\partial y} \end{Bmatrix} = \mathbf{J}^{-1} \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{Bmatrix} = \frac{1}{\det \mathbf{J}} \begin{bmatrix} (y_2 - y_3) & (y_3 - y_1) & (y_1 - y_2) \\ (x_3 - x_2) & (x_1 - x_3) & (x_2 - x_1) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{Bmatrix} \quad (30.3)$$

La ecuación (30.3) se sustituye en la ecuación (25.3). Para el caso de la función ponderada se tiene que

$$w = [N]\{\Psi\} \quad (31.3)$$

Donde Ψ es el vector de potencial virtual global, cuya dimensión es igual al número de nodos en el modelo de elemento finito. Y de igual forma que para $\nabla P = \mathbf{B}\{P^{(e)}\}$, se tiene $\nabla w = \mathbf{B}\{\Psi\}$. Lo que da como resultado que al sustituir esto último en (25.3) se obtiene

$$-\kappa \int_{\Omega^{(e)}} [B\Psi B P^{(e)}] d\Omega^{(e)} = \int_{\Gamma^{(e)}} i_p \Psi N_i d\Gamma^{(e)} \quad (32.3)$$

E integrando cada lado

$$-\sum_e \Psi \kappa A_e B B P^{(e)} = \sum_e \Psi i_p L N_i d\Gamma^{(e)} \quad (33.3)$$

Rescribiendo en notación matricial se reduce a:

$$[K]\{P\} = \{i(P)\} \quad (34.3)$$

Donde $[K]$ es la matriz de conductividad y $\{i(P)\}$ es el vector de densidad de corriente. La solución de la ecuación (34.3) es el vector de potenciales nodales $\{P\}$, para lograr esto se requiere la introducción del valor de la conductividad (κ), las condiciones de frontera de corriente ($i_p = f(P)$), las condiciones de frontera de potenciales fijos ($\{P\} = \{P_B\} = \text{cte}$)..

MÉTODO DE ELEMENTOS DE CONTORNO (MEC).

Los pioneros en la aplicación del MEC para resolver la ecuación de Laplace fueron Redser y Appl [36] en el año de 1974, específicamente trabajaron en el área de

transferencia de calor, posteriormente Fu y Chow [37] emplearon una técnica de integrales de frontera aplicado a problemas de corrosión galvánica y es en este problema donde se resuelve un problema con condiciones de frontera no lineales en función del potencial por este método numérico. En base a esto se puede ver que el MEC se comenzó a emplear recientemente en problemas de corrosión, apenas en la década de los ochentas se hicieron los primeros trabajos en simulación de distribución de potenciales en estructuras sumergidas. La formulación para resolver la ecuación de Laplace con las condiciones de frontera descritas en el capítulo II, (figura 3.2) es la siguiente.

Para resolver esta ecuación se emplea una función aproximada P^* , al sustituir esta función aproximada en la ecuación (1.2) da como resultado un error o residual

$$\kappa \nabla^2 P^* = R \quad (35.3)$$

Empleando el método de Galerkin, el cual requiere que el residual sea ortogonal a una función ponderada ω_i , esto se expresa (si satisface exactamente el residual los valores en la frontera):

$$\int_{\Omega} \omega_i R d\Omega = 0 \quad (36.3)$$

Sustituyendo (35.3) en (36.3), y considerando que el residual no satisface exactamente los valores en la frontera del dominio, se tiene:

$$\kappa \int_{\Omega} \omega_i \nabla^2 P^* d\Omega + \int_{\Gamma_E} \omega_i [P_{\Gamma} - P^*_{\Gamma}] d\Gamma + \int_{\Gamma_I} \omega_i [I_{\Gamma} - I^*_{\Gamma}] d\Gamma = 0 \quad (37.3)$$

Centrándonos en la primera integral y en base a la divergencia de un producto para un escalar (ω_i) y un vector (∇P), se tiene:

$$\nabla \cdot (\omega_i \nabla P^*) = \nabla \omega_i \cdot \nabla P^* + \omega_i \nabla^2 P^* \quad (38.3)$$

Sustituyendo en la primera integral se tiene

$$\int_{\Omega} \omega_i \nabla^2 P^* d\Omega = - \int_{\Gamma_E} (\nabla \omega_i \cdot \nabla P^*) d\Omega + \int_{\Gamma_I} \nabla \cdot (\omega_i \nabla P^*) d\Omega \quad (39.3)$$

Ahora se aplica sobre la primera integral del lado derecho y se obtiene:

$$\int_{\Omega} \omega_i \nabla^2 P^* d\Omega = \int_{\Omega} P^* \nabla^2 \omega_i d\Omega - \int_{\Omega} \nabla \cdot (P^* \nabla \omega_i) d\Omega + \int_{\Omega} \nabla \cdot (\omega_i \nabla P^*) d\Omega \quad (40.3)$$

y de acuerdo al teorema de divergencia en las dos ultimas integrales:

$$\int_{\Omega} \omega_i \nabla^2 P^* d\Omega = \int_{\Omega} P^* \nabla^2 \omega_i d\Omega - \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (P^* \nabla \omega_i) d\Gamma + \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (\omega_i \nabla P^*) d\Gamma \quad (41.3)$$

Sustituyendo en (37.3) a (41.3),

$$\kappa \left[\int_{\Omega} P^* \nabla^2 \omega_i d\Omega - \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (P^* \nabla \omega_i) d\Gamma + \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (\omega_i \nabla P^*) d\Gamma \right] + \int_{\Gamma_E} \omega_i [P_{\Gamma} - P^*_{\Gamma}] d\Gamma + \int_{\Gamma_i} \omega_i [I_{\Gamma} - I^*_{\Gamma}] d\Gamma \quad (42.3)$$

En la ecuación integral (42.3) se tiene únicamente una integral sobre el dominio, las restantes son integrales sobre la frontera o contornos del dominio. Ahora bien, si forzamos a que cumpla exactamente la función aproximada los valores en la frontera, se pueden eliminar las dos últimas integrales, ya que el residual en la frontera para el potencial y corriente sería cero.

$$\kappa \int_{\Omega} P^* \nabla^2 \omega_i d\Omega - \kappa \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (P^* \nabla \omega_i) d\Gamma + \kappa \int_{\Gamma} \vec{n} \cdot (\omega_i \nabla P^*) d\Gamma \quad (43.3)$$

Considerando el hecho de que el producto punto del vector normal a la superficie y un vector es igual a la derivada parcial del vector con respecto a la dirección normal de la superficie, se tiene:

$$\kappa \int_{\Omega} P^* \nabla^2 \omega_i d\Omega = \kappa \int_{\Gamma} P^* \frac{\partial \omega_i}{\partial n} d\Gamma - \kappa \int_{\Gamma} \omega_i \frac{\partial P^*}{\partial n} d\Gamma \quad (44.3)$$

El siguiente paso consiste en resolver la integral sobre el dominio (lado izquierdo), para esto recurrimos a una solución de la ecuación de Laplace, conocida como solución fundamental, esta solución se empleará como la función ponderada, en la referencia [38] se puede encontrar la explicación del origen de la solución fundamental y su relación con la función de Green. Esta solución se obtiene cuando se aplica una corriente (por analogía a otras áreas, flux en transferencia de calor o cargas en elasticidad) concentrada puntual en el dominio, donde la condición que se debe cumplir para obtener la solución fundamental es:

$$\kappa \nabla^2 \omega_i + \delta = 0 \quad (45.3)$$

Despejando se tiene

$$\kappa \nabla^2 \omega_i = -\delta \quad (45.3a)$$

δ es la función Delta de Dirac y la solución fundamental para 2D y 3D son respectivamente:

$$\omega_i = P^F = \frac{1}{2\kappa\pi} \ln\left(\frac{1}{|r|}\right) ; i^F = \frac{\partial \omega_i}{\partial n} = -\frac{r \bullet n}{2\pi |r|^2} \quad (46.3a)$$

$$\omega_i = P^F = \frac{1}{4\pi |r| \kappa} ; i^F = \frac{\partial \omega_i}{\partial n} = -\frac{r \bullet n}{4\pi |r|} \quad (46.3b)$$

$|r|$ es la distancia entre los puntos q y p , q es el punto donde se aplica la carga en la frontera, p es cualquier punto en el dominio Ω y n son los vectores normales unitarios. Las características que tiene esta solución fundamental son: Se aplica a una región arbitraria, Contiene todas las combinaciones de condiciones de frontera homogéneas. Es una solución de la ecuación de campo cuando la “carga” es la función Delta de Dirac. Ahora, sustituyendo (45.3a) en la integral del lado derecha de (44.3) se tiene

$$-\int_{\Omega} P^*(p)\delta_i d\Omega = \int_{\Gamma} P^*(q)i^F(p,q)d\Gamma - \int_{\Gamma} P^F(p,q)i^*(q)d\Gamma \quad (47.3)$$

Resolviendo la primera integral se tiene:

$$-\int_{\Omega} P^*(p)\delta_i d\Omega = -P^*(p) \quad (48.3)$$

Sustituyendo (48.3) en (47.3), se obtiene la siguiente expresión.

$$-P(p) = \int_{\Gamma} P^*(q)i^F(p,q)d\Gamma - \int_{\Gamma} P^F(p,q)i^*(q)d\Gamma \quad (49.3)$$

En base a la ecuación (49.3) se puede calcular el valor de potencial en cualquier punto dentro del dominio, a partir de conocer todos los valores en la frontera. Hasta ahora tenemos dos puntos, el punto p que es cualquier punto dentro del dominio donde se aplica la “carga”, y el punto q en el cual se debe satisfacer las condiciones de frontera. Lo ideal es tener solo un punto sobre la línea (para casos 2D) o superficie del contorno del dominio (para casos 3D) donde se especifican los puntos q . El problema radica en que las integrales del lado izquierdo de la ecuación (49.3) solo existen como limite al aproximarse p a q , ya que al estar p y q en el mismo punto aparece una singularidad en las ecuaciones (37.3), para solucionar este problema se introduce un termino $c(p)$, el cual toma en cuenta la contribución de la parte singular de $i^F(p,q)$. La función $P^F(p,q)$ también es singular cuando $p = q$ pero su integral es cero cuando p tiende a q . Para una evaluación detallada de estas integrales de contorno singulares se puede consultar la referencia [39], en esta se muestra que deben ser evaluadas como Integrales principales del valor de Cauchy. Asi que la ecuación (49.3) queda

$$c(p)P(p) + \int_{\Gamma} P^*(q)i^F(p,q)d\Gamma = -\int_{\Gamma} P^F(p,q)i^*(q)d\Gamma \quad (50.3)$$

Este término $c(p)$ puede tomar diferentes valores, dependiendo la “suavidad” del contorno, estos valores se muestran en la tabla 1.3. El ángulo α comprende la región formada por las superficies del contorno y el punto q .

Si se discretiza el contorno del dominio en elementos (figura 7) y en cada uno de estos elemento se hace valida la ecuación (49.3), se puede tomar como constante el valor de el potencial o la corriente a lo largo del elemento y entonces la ecuación (49.3) se modifica

Tabla 1.3 Valores del termino $c(p)$

Condición	$c(p)$ en 2D	$c(p)$ en 3D
Si $p \in \Omega$	1	1
Si $p \in \Gamma$, y es "suave"	$1/2$	$1/2$
Si $p \in \Gamma$, y no es "suave"	$\alpha/2\pi$	$\alpha/4\pi$

$$\sum_e \left[c(p)P(p) + P^*(q) \int_{\Gamma} i^F(p, q) d\Gamma = -i^*(q) \int_{\Gamma} P^F(p, q) d\Gamma \right] \quad (51.3)$$

Las integrales se pueden evaluar en forma analítica y sumando todos los elementos del contorno se obtiene un sistema de ecuaciones en los cuales las incógnitas son $P^*(p)$ y $i^*(p)$, donde i es función del potencial

$$[H]\{P\} = [G]\{I\} \quad (52.3)$$

También se puede utilizar una función de forma en $P^*(p)$, como las que se utilizan en el MEF con la ecuación (18.3) y la ecuación (49.3) queda

$$\sum_{e=1}^m \left[c(p)P(p) + \int_{\Gamma} \left[\sum_{i=1}^n N_i P_i \right] i^F(p, q) d\Gamma = - \int_{\Gamma} \left[\sum_{i=1}^n N_i i_i \right] P^F(p, q) d\Gamma \right] \quad (53.3)$$

Y con esta formar nuevamente un sistema de ecuaciones como la expresión (52.3), pero con la diferencia de que las integrales se deben evaluar por un método numérico.

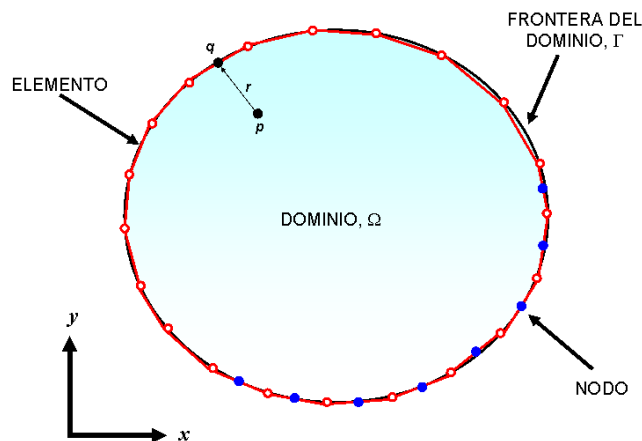


Figura 3.4. Discretización del contorno de un dominio 2D para el MEC, Ω se divide en elementos o subdominios, para este caso son elementos lineales. Los límites de cada elemento lo definen los círculos rojos, los puntos azules representan los nodos de cada elemento (caso de elementos constantes).

COMPARACIÓN ENTRE MEF Y MEC.

Estos métodos presentan ciertas ventajas y desventajas, como era de esperarse. Hunter y Pullan [40] presentan una comparación entre estos dos métodos, las cuales se resumen en la siguiente table . Dependiendo de la aplicación estas diferencias pueden ser ventajosas o no a un esquema en particular.

Tabla 2.3. Comparación entre los métodos de elemento en la frontera y elemento finito.

MEF	MEC	COMENTARIO
Se requiere crear un mallado a el dominio entero	Solo se requiere un mallado en la frontera.	Debido a la reducción del tamaño del mallado y el tamaño del problema se reduce por una dimensión. Estas una de las mayores ventajas del BEM, al construcción del mallado para objetos complicados, particularmente en 3D.
El dominio entero de la solución es calculado como parte del la solución.	La solución en la frontera es calculado primero, y después la solución en los puntos del dominio se encuentra como un paso aparte	Existen muchos problemas donde los detalles de interés ocurren en la frontera están localizados en una parte específica del dominio y por tanto no se requiere la solución del dominio completo.
Las reacciones en la frontera son generalmente menos exactas que las variables dependientes.	Las reacciones en la frontera y las variables dependientes tienen la misma exactitud.	
Se aproxima la ecuación diferencial	Solo las condiciones en la frontera son aproximadas.	La utilización del teorema de Green-Gauss y una solución fundamental en la formulación significa que el MEC no involucra aproximaciones de la ecuación diferencial en el dominio, solo aproximaciones en las condiciones de frontera.
Genera matrices simétricas poco densas	Genera matrices no simétricas completamente pobladas.	Las matrices son generalmente de diferentes tamaños debido a la diferencia en el tamaño del mallado del dominio comparado a la superficie de malla.
Los elementos integrales son fáciles de evaluar	Las integrales son más difíciles de evaluar, y algunas contienen integrandos que llegan a ser singulares.	Las integrales del MEC son difíciles de evaluar. También las integrales que son las más difíciles (aquellas que contienen integrandos singulares) tienen un efecto significante en la precisión de la solución, así que esas integrales necesitan ser evaluadas precisamente.
Ampliamente aplicable, maneja problemas no lineales bastante bien.	Puede no ser siempre aplicable a todos los problemas lineales.	Se debe encontrar una solución fundamental (o al menos una aproximada) antes de que el BEM pueda ser aplicado. Existen muchos problemas lineales para los cuales la solución fundamental es desconocida (p. ej. cualquier ecuación no homogénea). Ciertamente el BEM es superior en algunas áreas pero puede ser restrictivo en su aplicación.
Relativamente sencillo en su aplicación	Mucho más difícil de implementar	La necesidad de evaluar integrales que involucren integrandos singulares hace al BEM, al menos en orden de magnitud, más complicado de implementar que el correspondiente procedimiento de elemento finito.

Como se puede ver en la tabla anterior, el método de elementos de contorno presenta ciertas ventajas sobre el método de elemento finito para aplicaciones de problemas de corrosión y sistemas de protección catódica, ya que este se centra en las fronteras del dominio y es ciertamente donde las reacciones de oxidación y reducción tienen lugar, es decir la corrosión y sus formas de control se llevan a cabo sobre la superficie del metal, lo cual se puede modelar como las condiciones de frontera. Pero aun así el MEF, tiene su mayor ventaja en que es más sencillo de implementar y se obtiene buenos resultados en problemas donde el dominio.

CAPITULO IV

IMPLEMENTACIÓN NUMERICA EN COMPUTADORA.

Este capítulo comprende la implementación en computadora del modelo y su solución mediante las técnicas numéricas descritas en el capítulo III. Comenzando con el MDF aplicado a pares galvánicos con una geometría específica. Posteriormente se muestra el desarrollo de un programa por FEM en 2D empleando elementos triangulares de 3 nodos y finalmente se trata el desarrollo de una subrutina aplicando el MEC también en 2D con elementos lineales constantes

LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN.

La implementación de estos métodos numéricos en computadora se hizo en base al lenguaje Visual Basic 6.0, el cual es uno de los lenguajes de programación más populares entre los programadores de computadoras personales por la facilidad con la que desarrollan aplicaciones complejas en poco tiempo (comparado con lo que cuesta programar en Visual C++, por ejemplo) [42]. El precio que hay que pagar por utilizar Visual Basic 6.0 es una menor velocidad o eficiencia en las aplicaciones. VB6 es un lenguaje de programación visual, también llamado lenguaje de 4ª generación [43]. Esto quiere decir que un gran número de tareas se realizan sin escribir código, simplemente con operaciones gráficas realizadas con el ratón sobre la pantalla. VB6 es también un programa basado en objetos, aunque no orientado a objetos como C++ o Java. La diferencia está en que VB6 utiliza objetos con propiedades y métodos, pero carece de los mecanismos de herencia y polimorfismo propios de los verdaderos lenguajes orientados a objetos como Java y C++. La principal ventaja por la cual se ha escogido como lenguaje a VB6 para el desarrollo de este trabajo, es debido a su sencillez y aunque se pierde un poco de rapidez y eficiencia cumple bien con el propósito de probar que un determinado algoritmo ejecute adecuadamente las operaciones para las cuales fue creado.

SIMULADOR DE PARES GALVANICOS POR MDF (SIMPARGAL).

Este programa resuelve la ecuación de Laplace con condiciones de frontera no lineales por el método de diferencias finitas para una geometría cuadrada en la cual los electrodos se encuentran situados en la parte inferior, formando la frontera de la base de un rectángulo, como se muestran en la figura 1.3. El fundamento matemático es el mostrado en la primera parte del capítulo III de este trabajo. El principal objetivo de este programa es mostrar en forma didáctica como se distribuyen los potenciales en el electrolito en una geometría simple y determinar las ventajas y desventajas de emplear el MDF para resolver el problema.

La estructura del programa se muestra en la figura 1.4. La cual básicamente sigue la arquitectura típica de tres etapas en programas de simulación numérica [44]: Preproceso, Proceso o Solución y Postproceso. Al iniciar el programa se establecen los valores de inicio de dimensiones de la pantalla (5x5) y puesta a ceros de los arreglos. El paso siguiente es la creación de una base de datos, dentro de la etapa de preproceso, en la cual se introducen los valores para realizar el cálculo de la distribución de potenciales, los datos necesarios son:

- Potenciales de corrosión o naturales de cada uno de los electrodos.
- Las pendientes de Tafel anódica y catódica.
- La resistividad del electrolito.
- Las dimensiones de base y altura del rectángulo.
- El número de nodos por renglón y columna (X e Y).
- Valor inicial de potencial.
- Número de iteraciones.
- Valor del coeficiente de relajación.

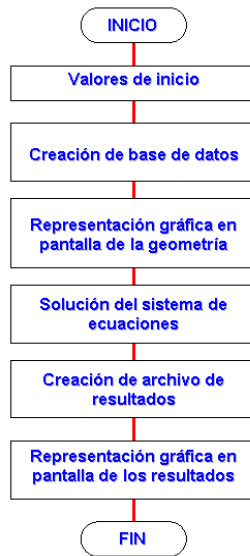


Figura 1.4. Estructura del programa SIMPARGAL.

Estos valores se introducen mediante ventanas que van solicitando cada uno de los valores, los cuales se almacenan en un archivo de tipo texto nombrado PAR.BD

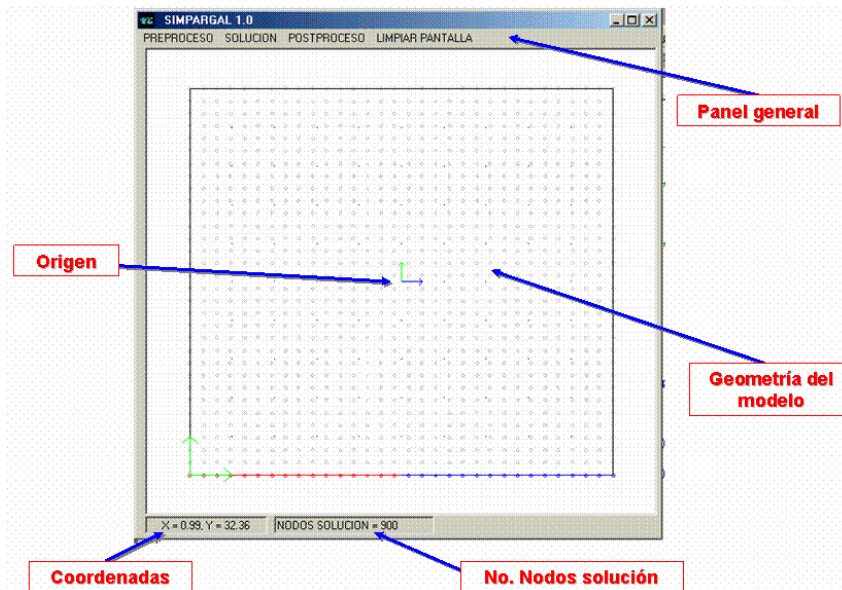


Figura 2.4. Pantalla del programa SIMPARGAL. Se muestra la pantalla con la geometría del modelo, las líneas rojo y azul en la base del rectángulo son la superficie de los electrodos y las líneas de contorno color negro son las paredes aisladas.

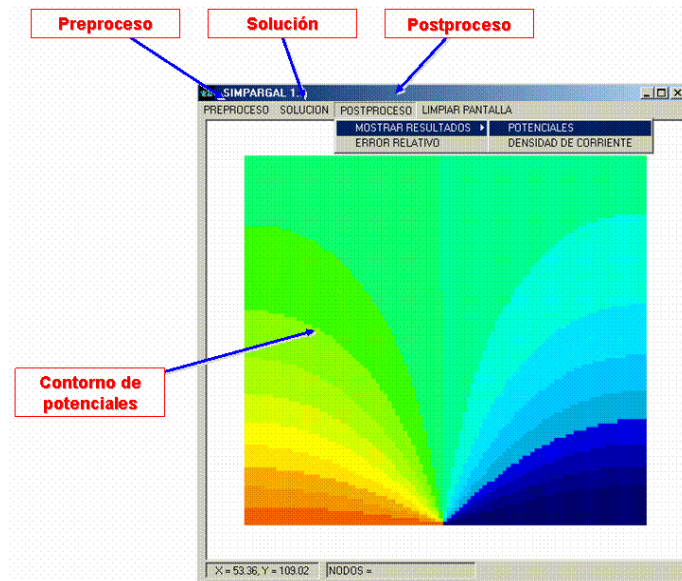


Figura 3.4. La pantalla del SIMPARGAL, se muestran el resultado del cálculo, la distribución de potenciales mediante contornos de colores, cada color representa un rango de valores de potencial. .

La introducir los valores en la base de datos el programa puede generar la geometría del modelo con el número de nodos determinado, esto se puede ver en la figura 10, donde aparecen las líneas de frontera y los nodos dentro del dominio. En este punto termina la parte de preproceso.

En la etapa de proceso o solución se emplea para resolver las ecuaciones (6.3 – 11.3) el método de Liebmann. Un numero significativo de los componentes del sistema de ecuaciones que se forma son igual a cero por lo cual los métodos de eliminación de matriz llena emplean una gran cantidad de memoria de computadora al almacenar estos ceros. Por esta razón, los métodos iterativos proporcionan una aproximación viable para obtener soluciones para las ecuaciones elípticas. El enfoque más comúnmente empleado es el de Gauss-Seidel, el cual, cuando es aplicado a las ecuaciones diferenciales parciales, es también conocido como el método de Liebmann [45]. En esta técnica, ecuación de Laplace se expresa como la ecuación (6.3) que es la ecuación Laplaciana en diferencias y se resuelve de manera iterativa de $j= 1, 2, 3, \dots, n$ y de $i = 1, 2, 3, \dots, m$. Como la ecuación es diagonalmente dominante convergerá finalmente en una solución estable.

Cuando las aproximaciones de diferencias finitas son aplicadas directamente a una ecuación elíptica no lineal resulta un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, el método más ampliamente difundido para resolver este sistema es el de Liebmann, el cual

como se mencionó antes, es una generalización directa del procedimiento lineal de Gauss-Seidel [46].

Para acelerar la razón de convergencia se emplea la sobre relajación, aplicando la siguiente ecuación después de cada iteración

$$P_{i,j}^{nuevo} = \lambda P_{i,j}^{nuevo} + (1 - \lambda) P_{i,j}^{anterior} \quad (1.4)$$

Donde los potenciales con los superíndices nuevo y anterior representan los valores de $P_{i,j}$ de la iteración presente y la previa, respectivamente, λ es un factor de peso que esta entre 1 y 2.

Como en el método de Gauss-Seidel las iteraciones se repiten hasta que los valores absolutos de todos los errores relativos $(\varepsilon_r)_{i,j}$ caen dentro de un criterio de paro ε_p , los errores relativos se estiman mediante la expresión

$$(\varepsilon_r)_{i,j} = \left| \frac{P_{i,j}^{nuevo} - P_{i,j}^{anterior}}{P_{i,j}^{nuevo}} \right| \quad (2.4)$$

Los resultados del cálculo se muestran en la pantalla como contornos de potencial sobre el dominio, y se almacenan también en un archivo tipo texto nombrado SIMPARGAL.txt. En la figura 4.4 se muestra la información que se guarda en el archivo antes mencionado.

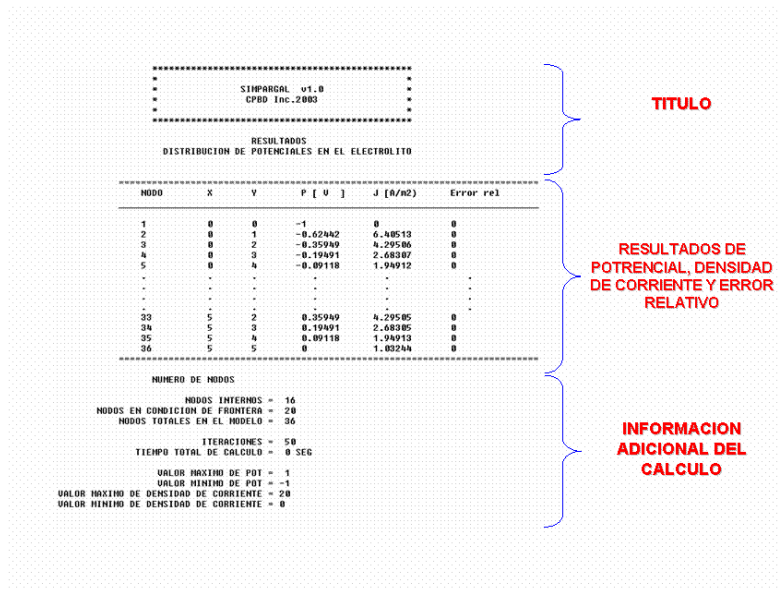


Figura 4.4. Lista de resultados del programa SIMPARGAL.

PROGRAMA MODELACIÓN POR ELEMENTOS FINITOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA EN DOS DIMENSIONES. (MEFPROCAT-2D).

Este programa resuelve las ecuaciones descritas en el capítulo II por el método de elementos finitos en base a la formulación del capítulo III, empleando elementos triangulares de tres nodos, esto es con funciones de forma lineales. La estructura general del programa se muestra en la figura 5.4.

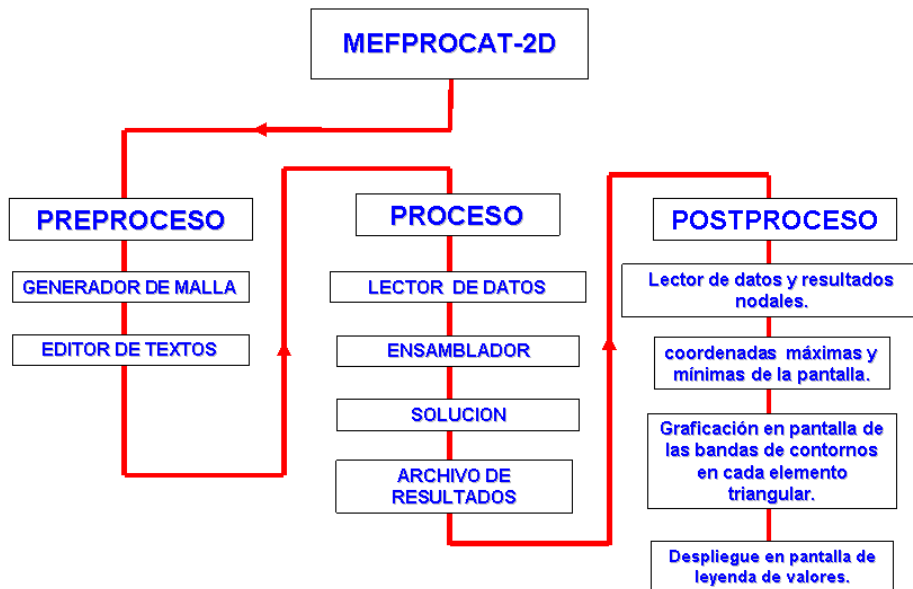


Figura 5.4. Estructura general del programa MEFPROCAT-2D.

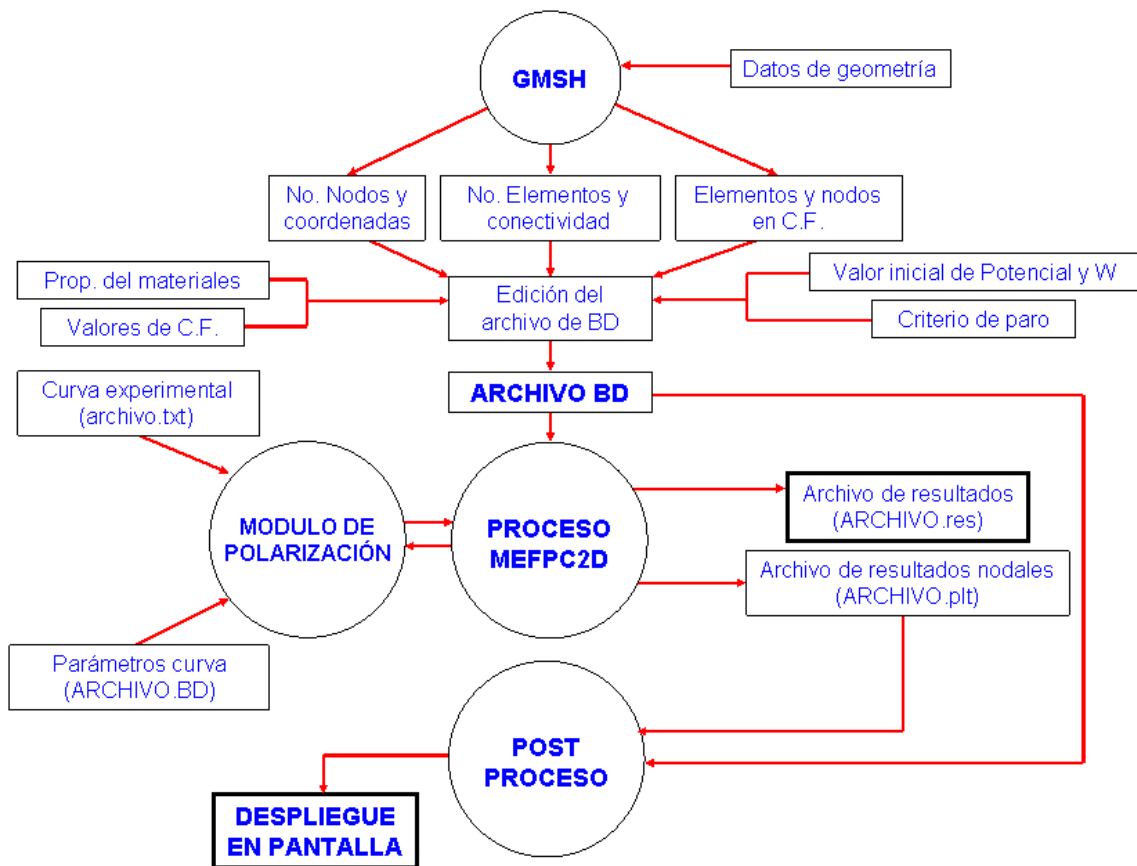


Figura 6.4. Diagrama de flujo de la información en MEFPROCAT-2D.

PREPROCESO. En la etapa de preproceso con ayuda de un generador de mallas se divide el dominio en elementos triangulares, el programa en sí no cuenta con una rutina para llevar acabo esta tarea, por lo cual se recurre a emplear un programa para este fin denominado Gmsh [47] desarrollado por C. Geuzaine (California Institute of Technology) y Jean-François Remacle (Catholic University of Louvain). Gmsh es un generador automático de mallas de elementos finitos, cuenta con herramientas CAD (Computer Aid Desing, *Diseño Asistido por Computadora*), su principal objetivo es proporcionar una herramienta simple para el mallado de problemas a nivel académicos [48]. Este programa se puede encontrar en Internet de forma gratuita. Al generar la malla se almacena la información en un archivo tipo texto, los datos contenidos en este archivo son las coordenadas nodales, el tipo de elemento (las opciones son lineal, triangular o cuadrado) y la conectividad de los nodos que forman cada elemento, en la figura 15 se muestra la pantalla de este programa.

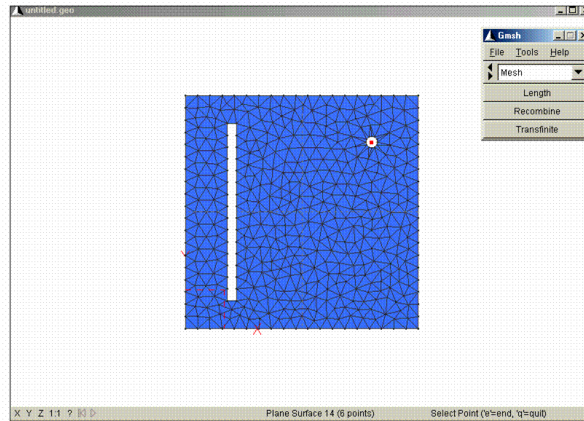


Figura 7.4. Pantalla del programa Gmsh para generar mallas de elementos finitos.

La edición del archivo de entrada, el cual tiene el formato que se muestra en la figura 7.4 consiste en conjuntar y estructurar de acuerdo al formato la información acerca del modelo, como es: los resultados de la discretización del dominio por Gmsh, los valores de las condiciones de frontera y los elementos y nodos sobre las cuales se aplica y las propiedades de cada material, específicamente la conductividad del medio.

Los parámetros de polarización se pueden introducir de 2 formas. El primero es empleando datos experimentales y ajustarlos a la expresión (30.2) del capítulo 2 y emplear la expresión obtenida como condición de frontera. La segunda forma es generando una base de datos con los parámetros que definen la curva y calcular los valores por medio del programa MODAJU, el modulo de las curvas de polarización se explicará en detalle más adelante.

```

FEMPROCAT-2D 'La siguiente linea es el titulo del problema
EJERCICIO 3: TANQUE CUADRADO PAR Fe / Al (118 elementos)
NN NE NM NDIM NEN MDN
74 118 1 2 3 1
ND NL NCH NPR NMPC
4 0 1 1 0
Nodo# X Y
1 0.0000e+000 0.0000e+000
2 5.0000e+000 0.0000e+000
.
.
73 1.8118e+001 1.8116e+001
74 2.0000e+001 2.0000e+001
Elem# N1 N2 N3 MAT# Elem con fuente de i
1 39 47 36 1 0
2 18 12 19 1 0
.
.
117 2 7 5 1 0
118 27 14 20 1 0
Nodo# Cond. de Dirichlet (potencial)
60 -0.6860e+003
Nodo# Densidad de corriente nodal
MAT# Conductividad
1 0.04
No. de contornos con densidad de corriente constante (2 nodos y 1) (positivo si sale)
0
No. de contornos con polarización [(contorno de 2 nodes) W y Pini
12
4 5 1.85e-20 1.0000e+018
.
.
11 6 1.85e-20 1.0000e+018
6 4 1.85e-20 1.0000e+018

```

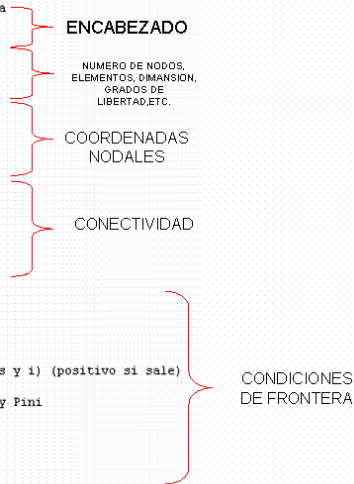


Figura 8.4. Formato de la base de datos para el MEFPROCAT-2D.

PROCESO. Durante esta etapa se realizan los cálculos para obtener la solución nodal del modelo en elementos finitos. La primer subetapa consiste en un lector de la base de datos generada durante el preproceso, figura 8.2, y se guarda en memoria. Para posteriormente comenzar a ensamblar los diferentes arreglos, vectores de valores iniciales, condiciones de frontera, matriz de conductividad y calcular el ancho de banda. Para representar el efecto de la polarización se introducen los valores de las condiciones de frontera no lineales, los cuales al aplicar el MEF producen sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales, por lo que para obtener una solución se requieren técnicas numéricas iterativas como el método de Newton – Raphson [49, 50, 51], el diagrama de flujo de este método se muestra en la figura 9.4, el problema de esta técnica numérica radica en que puede llegar a converger de manera muy lenta o incluso no hacerlo si no se selecciona un buen valor inicial. Sun y Liu [52] proponen una solución numérica que garantiza la convergencia para los casos en que se tienen curvas de polarización no lineales, se basa en la técnica antes mencionada y toma ventaja del hecho de que una función convexa siempre converge aun cuando no se seleccione un buen valor inicial o cercano a la solución real, en base a esto se ajustan los valores experimentales a una ecuación convexa, como por ejemplo la ecuación de Butler-Volmer y se asegura que para esta ecuación sea convexa, el potencial debe cumplir la siguiente condición

$$P \leq \frac{2 \left(\ln \frac{\beta_c}{\beta_a} \right)}{\beta_a + \beta_c} \quad (3.4)$$

Donde las β con subíndices a y c resultan ser la pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente y P el potencial. Cuando la condición en el cátodo es una función convexa, el método de Newton-Raphson converge. En ocasiones los resultados experimentales presentan curvas que no son convexas en una región cerca del potencial de equilibrio, en estos casos para asegurar la convergencia los valores experimentales se ajustan a una curva convexa.

En cada iteración se forma un sistema de ecuaciones algebraicas lineales, el método para encontrar la solución al sistema de ecuaciones es el método de solución para una matriz simétrica en banda, este algoritmo es presentado por Chandrupatla [53].

Finalmente los resultados obtenidos de la subetapa de proceso se escriben en un archivo tipo texto con extensión ARCHIVO.res. La información contenida en este es los valores de potencial de cada nodo.

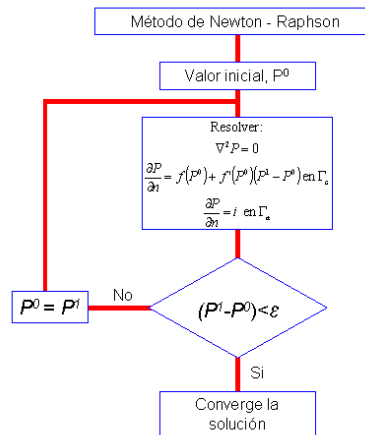


Figura 9.4. Solución del sistema por el método de Newton-Raphson.

POSTPROCESO. Los dos principales objetivos de esta etapa comprenden los siguientes puntos:

- Despliegado en pantalla de la información numérica a través de contornos.
- Extracción de información importante del modelo.

El algoritmo para graficar los resultados en forma de contornos se basa en el que aparece en la referencia [54]. La graficación del contorno de una variable nodal escalar, como lo es los potenciales, es un proceso directo para elementos triangulares de 3 nodos. Ya que únicamente se interpolan los valores de potencial dentro del elemento a través de las funciones de forma. Las sub etapas en las cuales se divide el programa de post proceso son, la lectura de los archivos de datos que se emplea en la etapa de proceso, ya que contiene la información de las coordenadas nodales y la conectividad de los elementos, la lectura del archivo que contiene los resultados nodales, este archivo tiene extensión ARCHIVO.ptt. En la figura 18 se muestra un ejemplo del resultado en pantalla.

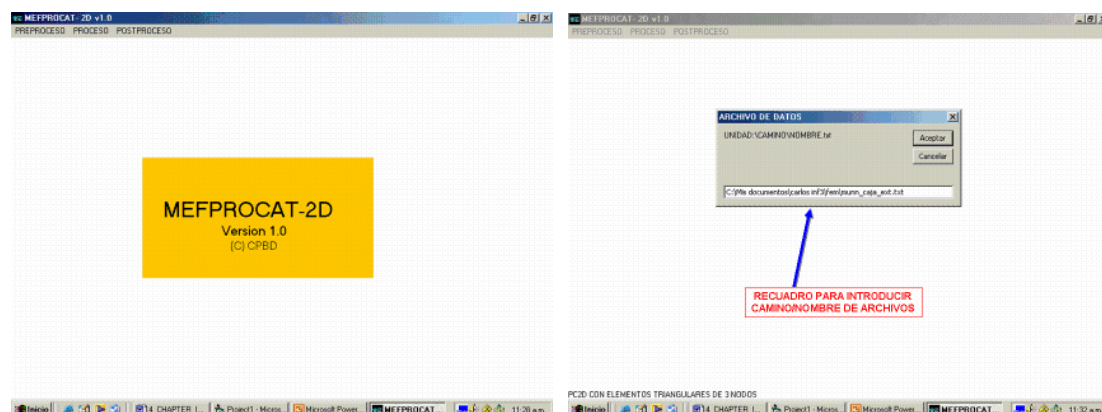


Figura 10.4. Pantallas del MEFPROCAT-2D. Lado izquierdo es la pantalla de inicio del programa. Lado derecho, recuadro para introducción de ubicación de archivo de datos

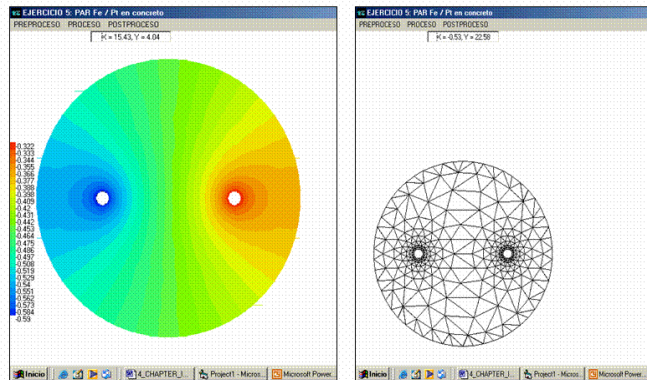


Figura 11.4. La pantalla del lado izquierdo muestra el resultado de la etapa de Postproceso, la distribución de potenciales en el dominio. La pantalla del lado derecho muestra el mallado del dominio.

MODULO DE POLARIZACIÓN.

El estudio de la relación entre potencial y corriente en corrosión es de gran importancia, este tipo de graficas son utilizadas para comparaciones semi-cuantitativas al colocar los electrodos en diferentes ambientes, cuando se colocan varias curvas en una sola grafica es fácil observar las diferencias en las velocidades de reacción, en un sistema simple este diagrama permite determinar el potencial natural o de reposo del electrodo así como la corriente de corrosión [55], existen varias técnicas bien conocidas para determinar la velocidad de corrosión (Técnica de extrapolación de Tafel y RPL) en base a esta relación. Otra aplicación de estos diagramas es en modelación de sistemas de protección catódica esta relación se emplea como condición de frontera. Y es la aplicación en la cual lo siguiente se centra.

Este modulo contiene 2 programas para determinar los valores de la relación entre potencial y densidad de corriente, en el primer caso se ajustan los valores experimentales a una expresión conocida. Y en el segundo caso en base a ciertos parámetros se calcula la curva de polarización.

AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES A UNA EXPRESIÓN CONOCIDA.

Al resolver en sistema de ecuaciones generado por el MEF, las condiciones de frontera en la superficie del cátodo presentan un comportamiento de acuerdo a la expresión 30.2, considerando que las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del cátodo son: la oxidación del Fe, la reducción del oxígeno controlada por difusión y la reducción del hidrógeno. Los valores necesarios para el cálculo se pueden obtener de esta expresión ajustando datos experimentales y determinando los parámetros de pendientes de Tafel,

los potenciales de corrosión y la corriente limite. Para el ajuste se emplea el método de Gauss-Newton [56], la expresión 30.2 se transforma en 4.4, donde a_0, \dots, a_6 son los parámetros a buscar

$$i = f(E, a_0, a_1, \dots, a_6) + \varepsilon = e^{\left[\frac{E-a_0}{a_1}\right]} - \left[\frac{1}{a_2} - e^{\left[\frac{E-a_3}{a_4}\right]}\right]^{-1} - e^{\left[\frac{E-a_5}{a_6}\right]} + \varepsilon \quad (4.4)$$

El método de Gauss-Newton es un algoritmo para minimizar la suma de los cuadrados de los residuales entre datos y ecuaciones no lineales. El concepto clave que resalta la técnica es que una expansión por serie de Taylor se usa para expresar la ecuación no lineal original en una forma lineal aproximada. Entonces la teoría de mínimos cuadrados se puede usar para obtener nuevas estimaciones.

EL modelo lineal se expande dentro de una serie de Taylor alrededor de los valores de parámetro y reducido después de las primeras derivadas como sigue:

$$i = f(E, a_0, a_1, \dots, a_6)_{j+1} = f(E)_j + \frac{\partial f(E)_j}{\partial a_0} \Delta a_0 + \dots + \frac{\partial f(E)_j}{\partial a_6} \Delta a_6 \quad (5.4)$$

Donde j = son los valores iniciales, $j+1$ = predicción, $\Delta a_0 = a_{0,j+1} - a_{0,j}$, ..., $\Delta a_6 = a_{6,j+1} - a_{6,j}$. De esta manera se lineariza el modelo original con respecto a los parámetros. Si se sustituye 5.4 en 4.4 se obtiene

$$i - f(E, a_0, a_1, \dots, a_6)_j = \frac{\partial f(E)_j}{\partial a_0} \Delta a_0 + \dots + \frac{\partial f(E)_j}{\partial a_6} \Delta a_6 + \varepsilon \quad (6.4)$$

Y en forma matricial queda

$$\{\mathbf{D}\} = [\mathbf{Z}_j] \{\Delta \mathbf{A}\} + \{\boldsymbol{\varepsilon}\} \quad (7.4)$$

Donde $[\mathbf{Z}_j]$ es la matriz de las derivadas parciales de la función evaluada en el valor inicial j

$$[\mathbf{Z}_j] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(E)_1}{\partial a_0} & \frac{\partial f(E)_1}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(E)_1}{\partial a_6} \\ \frac{\partial f(E)_2}{\partial a_0} & \frac{\partial f(E)_2}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(E)_2}{\partial a_6} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(E)_n}{\partial a_0} & \frac{\partial f(E)_n}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(E)_n}{\partial a_6} \end{bmatrix} \quad (8.4)$$

Donde n es el número de datos. El vector $\{\mathbf{D}\}$ contiene las diferencias entre las mediciones y los valores de la función.

$$\{\mathbf{D}\} = \begin{Bmatrix} i_1 - f(E_1) \\ i_2 - f(E_2) \\ \vdots \\ i_n - f(E_n) \end{Bmatrix} \quad (9.4)$$

Y vector $\{\Delta\mathbf{A}\}$ contiene los cambios en los valores de los parámetros

$$\{\Delta\mathbf{A}\} = \begin{Bmatrix} \Delta a_0 \\ \Delta a_1 \\ \vdots \\ \Delta a_6 \end{Bmatrix} \quad (10.4)$$

Aplicando la teoría de mínimos cuadrados [57] a la ecuación 7.4 resulta en la siguiente ecuación

$$[[\mathbf{Z}_j][\mathbf{Z}_j]^T]\{\Delta\mathbf{A}\} = [[\mathbf{Z}_j]^T\{\mathbf{D}\}] \quad (11.4)$$

Resolviendo la ecuación 11.4 para $\{\Delta\mathbf{A}\}$ se emplea para calcular valores mejorados de los parámetros $\{\mathbf{a}\}$.

$$\{\mathbf{a}\}_{j+1} = \{\mathbf{a}\}_j + \{\Delta\mathbf{A}\} \quad (12.4)$$

MODELADOR DE CURVAS DE POLARIZACIÓN (MODCUPOL).

el desarrollo del programa computacional que tiene como objetivo ser una herramienta para el análisis y cálculo de las curvas de polarización, al poder introducir los parámetros para diferentes reacciones y calcular los valores de la curva total o aparente del sistema. El programa fue escrito en Visual Basic 6.0. Existen en la literatura varios trabajos en los cuales se supone que la relación potencial contra densidad de corriente en estructuras bajo tierra esta compuesta por tres reacciones principalmente [19, 20, 58, 59], estas son la disolución del Fe, la reacción de reducción del oxígeno y la reacción de reducción del hidrógeno. Donde la corriente total es la suma de las corrientes de cada una de las reacciones: $i = i_{Fe} + i_{O_2} + i_{H_2}$. Donde la contribución de la reacción de oxígeno esta controlada por un proceso de difusión, mientras que el hidrógeno solo esta controlado por transferencia de carga, debido que estas reacciones se presentan en un medio acuoso y se considera que siempre existen suficientes iones hidrógenos.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO.

El modelo esta conformado por varias ecuaciones que describen el comportamiento de potencial y corriente de básicamente tres tipos de reacciones [60] como se muestra en la figura 12.4.

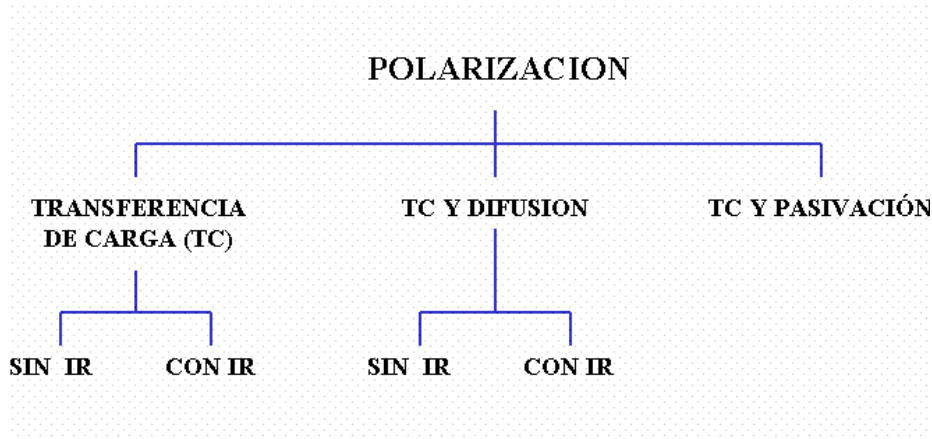


Figura 12.4 Diagrama de los tres diferentes tipos de reacciones.

Reacción controlada por transferencia de carga: El modelo matemático en el cual se basa este programa es en las ya bien conocidas expresiones de la ecuación de Butler-Volmer para sistemas controlados únicamente por transferencia de carga, los parámetros necesarios para este tipo de control son la pendiente de Tafel y el potencial de la reacción, la expresión matemática para este caso es :

$$i_j = s_j e^{\left(s_j \frac{P - P_x}{b_j} \right)} \quad (13.4)$$

donde i_j es la corriente (A/m^2), s_j es un parámetro que determina si la j -ésima reacción es catódica ($s = -1$) o anódica ($s = 1$), P_x es el potencial de la reacción (volts), este se determina a través de la ecuación de Nerst, b_j es la pendiente de Tafel de la j -ésima reacción (V/dec) y finalmente V es la variable independiente, el potencial de barrido.

Reacción controlada por difusión: Para el caso de una reacción controlada por difusión la expresión que la describe es :

$$i_j = s_j \left[1 - s_j \left(\frac{i}{i_L} \right) \right]^n e^{\left(s_j \frac{P - P_x}{b_j} \right)} \quad (14.4)$$

En este caso i_L densidad de corriente limite de la reacción, n este exponente tiene generalmente un valor menor a 1, en el programa se tomo con un valor de 0.2, este

exponente únicamente tiene peso cuando i se aproxima al valor de la densidad de corriente límite y produce el efecto de curvatura [55]. Para una reacción controlada por difusión que experimenta los efectos de la resistencia del electrolito la expresión es:

$$i_j = s_j \left[1 - s_j \left(\frac{i}{i_L} \right) \right]^n e^{\left(s_j \frac{P - P_x}{b_j} \right)} e^{\left(\frac{i R_j}{b_j} \right)} \quad (15.4)$$

donde A es el área del electrodo (m^2), i es la densidad de corriente total del electrodo, R_j es la resistencia específica (Ω).

Reacción controlada por transferencia de carga con pasivación: Para este caso el proceso se descompone en varios pasos, los cuales son transferencia de carga, etapa de transición, y pasivación, las expresiones matemáticas empleadas son:

$$i_j = s_j e^{\left(s_j \frac{P - P_x}{b_j} \right)} ; P \leq P_j^P \quad (16.4)$$

$$i_j = s_j e^{\left(s_j \frac{P - 2P_j^P + P_x}{b_j} \right)} ; P_j^P < P \leq P_j^T \quad (17.4)$$

$$i_j = i_j^P ; P_j^T < P \quad (18.4)$$

$$P_j^T = 2P_j^P - P_x - b_j s_j \ln(i_j^P) \quad (19.4)$$

donde P_j^P es el potencial de pasivación, i_j^P es la corriente de pasivación y P_j^T es el potencial de transición. Para obtener la curva total o aparente se realiza una sumatoria de cada una de las densidades de corriente calculadas para cada reacción,

$$i_T = \sum_{j=1}^{NR} i_j \quad (20.4)$$

donde NR es el número de reacciones. Esta corriente i_T total es luego graficada con respecto a los valores de potencial. El programa realiza todos los cálculos en un abanico de ± 1.2 V con un paso de 0.001 V, esto da 2400 puntos por cada curva.

CURVAS DE POLARIZACIÓN EXPERIMENTALES.

Con la finalidad de probar los dos programas antes descritos se determinaron curvas de polarización experimentalmente haciendo uso de un potencióstato – galvanostato - ZRA, con un arreglo de tres electrodos (electrodo de referencia: Calomelanos y contraelectrodo: Grafito);. El electrodo de trabajo empleado para la obtención de las curvas se puede ver en la figura 13.4, consiste en un trozo de tubería de acero al carbón con un diámetro

nominal de 3 pulgadas (y una longitud de 17 cms), se soldó en un parte inferior una placa de acero y se colocó una capa de 3mm de resina epóxica en el fondo, este electrodo se lleno con tierra a una determinada humedad. Los tipos de tierra empleados se denominaron como arcilla gris, arcilla roja y arena sus características se pueden ver en la tabla 1.4. La preparación de las tierras se hizo en base a la norma ASTM D2216 –71 [61] y la medición de las resistividades se hizo mediante un resistivímetro Nilsson 400 en el Soil Box, basándose en la norma ASTM G57-95a [62]. Se obtuvieron en total 6 curvas, dos curvas para cada tipo de tierra con dos diferentes grados de humedad, 10 y 30 % de humedad en por ciento en peso. La velocidad de barrido fue de 10 mV/ min y un barrido de ± 300 mV [63], estas se pueden ver en la figura 14.4.

TABLA 1.4 Características de los diferentes tipos de tierra. * ρ = Resistividad en Ω -cm

Tipo de suelo	ρ^* (10% humedad)	ρ^* (30% humedad)	PH
Arcilla roja	13266	2100	7.290
Arcilla gris	6800	2200	9.342
Arena	14700	3033	7.902

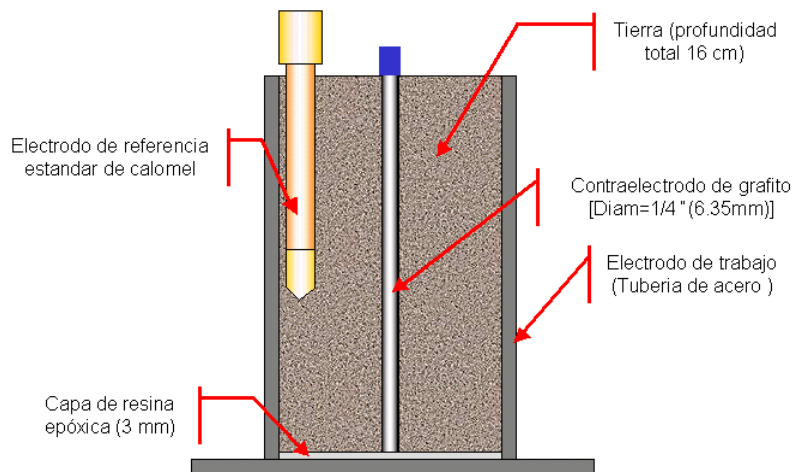


Figura 13.4. Arreglo experimental de tres electrodos para la obtención de las curvas de polarización.

Curvas calculadas. La experimentación numérica se llevo a cabo en una PC con procesador Pentium III y 128 Mb en Ram. Se comenzó por graficar en la pantalla la curva experimental, mediante un análisis visual se determinó los tipos de control en cada rama (anódica y catódica), en base a esto se escribió la base de datos con los diferentes

parámetros que solicita el programa. Posteriormente se realizó el cálculo y se grafican los valores obtenidos, para su comparación con la curva experimental, el ajuste se va obteniendo por prueba y error.

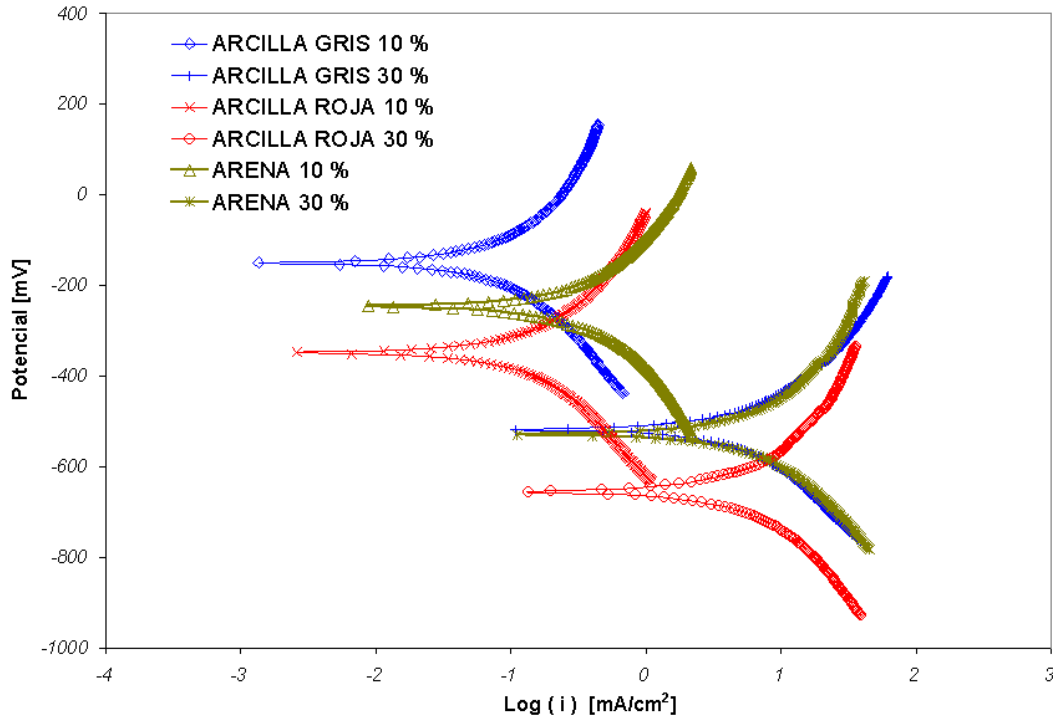


Figura 14.4. Curvas de polarización experimentales para los diferentes tipos de tierra.

VERIFICACIÓN DE LOS PROGRAMAS DE CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Para verificación de desempeño del programa se tomaron dos ejemplos de la literatura [55]. Como primer caso se tiene una curva compuesta por 4 reacciones, que son: transferencia de carga (TC) catódica con caída ohmica (tipo 4), control por TC y difusión (tipo 3), transferencia de carga con pasivación (tipo 2), control por TC anódica con caída ohmica (tipo 4). Los valores de los parámetros se muestran en la tabla 2.4. Con estos parámetros se generaron las curvas de polarización empleando el programa MODCUPOL. El archivo de entrada de datos debe contener la siguiente información.

```

6 1 1
1 1 -1 -.18 .15 0 0 0 0
4 2 1 .2626 0.0198 0 .2954 0.2 0
5 2 1 .5133 0.0622 0 .6278 0.23 0
3 3 -1 0.0044 0.0494 14.89 0 0 0
6 2 1 .630 0.0567 0 .775 5 0
7 4 1 .739 0.0483 0 0 0 3.74

```

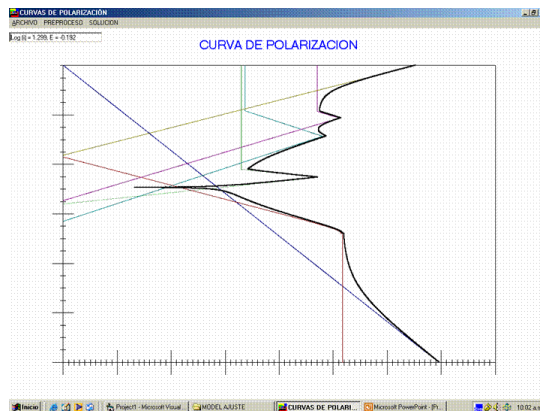



Figura 16.4. Curva de polarización multireacción. se muestran las diferentes componentes o reacciones, así como la curva total o aparente (color negro).

TABLA 2.4. Parámetros para el cálculo de la curva de la figura 3 derecha

No.	Tipo	S	Px	b	iL	P ^P	i ^P	R	Color
1	4	-1	-0.6	0.08	3.0	azul
2	3	-1	-0.35	0.0533	2	verde
3	2	1	0.25	0.2167	...	-0.15	0.04	...	aquamarina
4	4	1	0.9	0.025	6.0	rojo

EL segundo ejemplo es un sistema multireacciones donde predominan reacciones anódicas con efectos de pasivación, los parámetros para el cálculo se muestran en la tabla 3.4 y figura 15.4.

TABLA 3.4. Parámetros introducidos al programa para el calculo de la curva de la figura 15.4 izquierda.

No.	Tipo	S	Px	b	iL	P ^P	i ^P	R	Color
1	1	-1	-0.18	0.15	Azul
2	3	1	-0.19	0.0369	2.93	verde
3	3	1	0.0044	0.0494	14.89	aquamarina
4	2	1	0.2626	0.0198	...	0.2954	0.2	...	café
5	2	1	0.5133	0.0622	...	0.6278	0.23	...	morado
6	2	1	0.63	0.0567	...	0.775	5	...	verde oscuro
7	4	1	0.739	0.0483	3.74	gris

Para el caso de las curvas obtenidas experimentalmente en los diferentes tipos de tierras en base a los datos se ajustaron mediante el programa del método de Gauss-Newton para determinar los parámetros de la curva y posteriormente se introdujeron estos parámetros en el programa MODCUPOL para verificar el grado de ajuste al compararse con las curvas experimentales. En las graficas mostradas (figuras 15.4 y 16.4), el eje x es Log (i), con rango de -4 a 4; en el eje y, se tienen los valores de potencial en volts, con un rango de -1.2 a 1.2 V, cada subdivisión es de 0.1 volts. Cada tipo de tierra se designa con los nombres: Arcilla gris (AG), Arcilla roja (AR) y arena (ARN).

Arcilla gris: Las características de resistividad y pH se pueden ver en la tabla 1.4. Este tipo de suelo muestra el pH mas alcalino de las tres, as reacciones catódicas consideradas son la de oxígeno e hidrógeno, la reacción anódica se considera como la del Fe, se puede apreciar que las reacciones tanto anódica como catódica están controladas por transferencia de carga, no se aprecian efectos de control por difusión. Los parámetros al ajustar los valores experimentales se muestran en las tablas 4.4 y 5.4.

Arcilla roja: Para este caso se considera que únicamente se presentan control por transferencia de carga, tanto en la rama anódica como en la catódica. Las características de este tipo de tierra se pueden ver en la tabla 1.4. Los parámetros obtenidos al ajustar los valores experimentales se muestran en las tablas 6.4 y 7.4.

Arena: En base a una inspección visual de los resultados experimentales, se comienza el calculo bajo el supuesto de que únicamente son controladas las reacciones catódica y anódica por transferencia de carga, las propiedades de este tipo de tierra se pueden ver también en la tabla 1, y los parámetros obtenidos al ajustar los valores experimentales se ver en las tablas 8.4 y 9.4.

TABLA 4.4. Parámetros introducidos para el cálculo de la AG 10 %.

<i>No.</i>	<i>Tipo</i>	<i>S</i>	<i>Px</i>	<i>b</i>	<i>iL</i>	<i>P^P</i>	<i>i^P</i>	<i>R</i>	<i>Reacción</i>
1	4	1	0.147	0.26	20	Fe
2	4	-1	-.35	0.175	20	O ₂

TABLA 5.4. Parámetros introducidos para el cálculo de la AG 30 %.

<i>No.</i>	<i>Tipo</i>	<i>S</i>	<i>Px</i>	<i>b</i>	<i>iL</i>	<i>P^P</i>	<i>i^P</i>	<i>R</i>	<i>Reacción</i>
1	4	1	-1.28	0.22	20	Fe
2	4	-1	-0.245	0.12	20	H ₂
3	3	-1	1.23	0.118	9.7	O ₂

TABLA 6.4. Parámetros introducidos para el cálculo de la AR 10 %.

<i>No.</i>	<i>Tipo</i>	<i>S</i>	<i>Px</i>	<i>b</i>	<i>iL</i>	<i>P^P</i>	<i>i^P</i>	<i>R</i>	<i>Reacción</i>
1	1	1	-0.047	0.22	Fe
2	1	-1	-0.633	0.195	H ₂

TABLA 7.4. Parámetros introducidos para el calculo de la AR 30 %.

No.	Tipo	S	Px	b	iL	P ^P	i ^P	R	Reacción
1	1	1	-1.17	0.23	Fe
2	1	-1	-0.25	0.177	O ₂

TABLA 8.4. Parámetros introducidos para el cálculo de la ARN 10 %.

No.	Tipo	S	Px	b	iL	P ^P	i ^P	R	Reacción
1	1	1	-0.125	0.21	Fe
2	1	-1	-0.355	0.19	H ₂

TABLA 9.4. Parámetros introducidos para el cálculo de la ARN 30 %.

No.	Tipo	S	Px	b	iL	P ^P	i ^P	R	Reacción
1	1	1	-1.01	0.21	Fe
2	1	-1	-0.21	0.145	H ₂

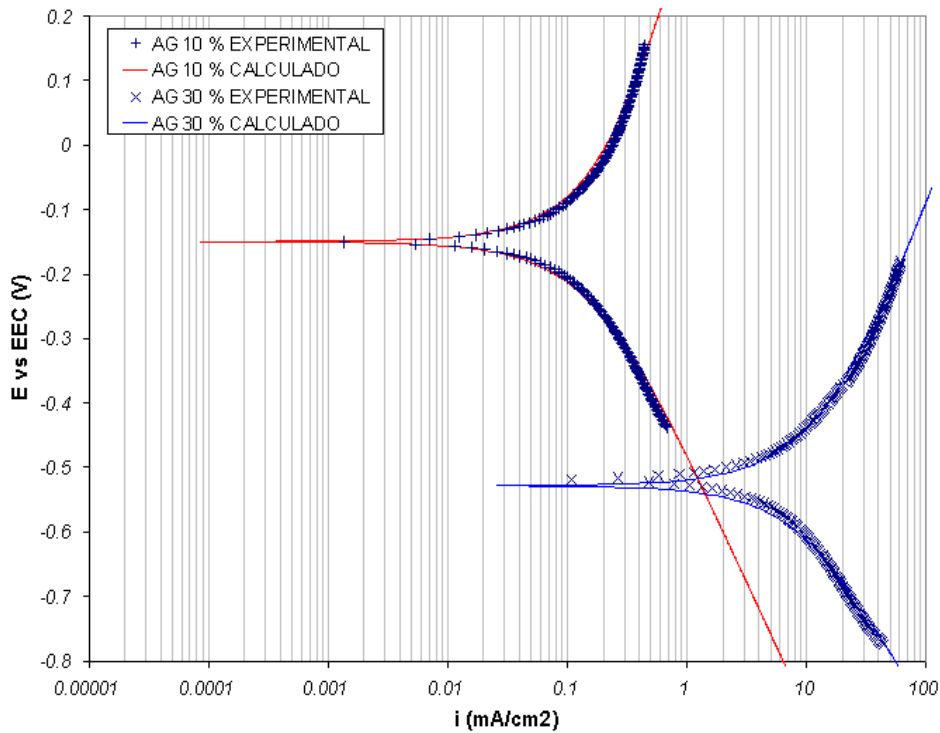


Figura 17.4. En esta grafica se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arcilla gris.

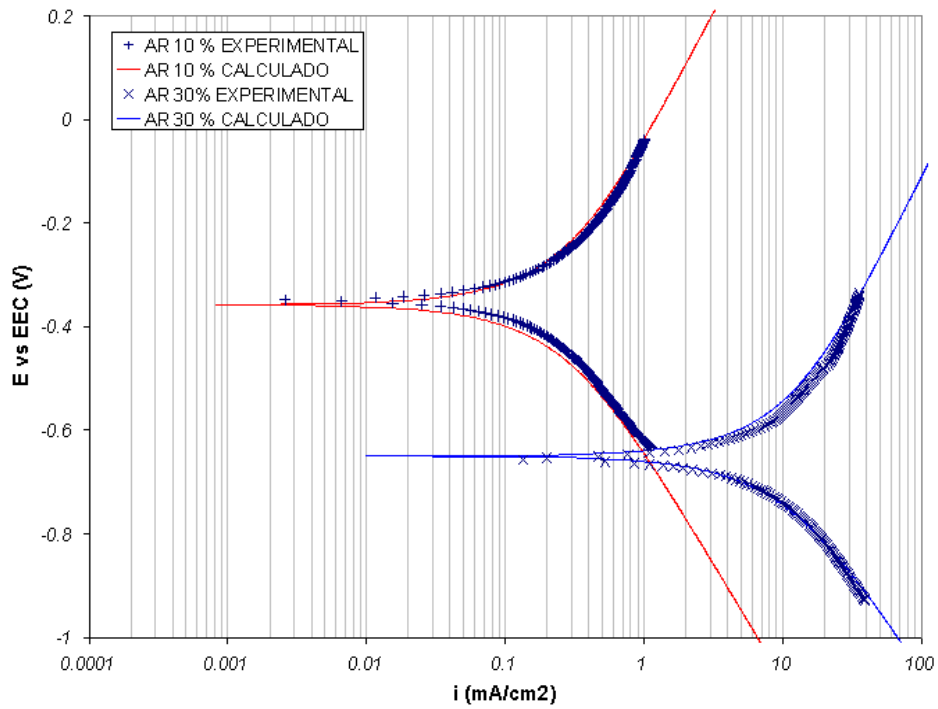


Figura 18.4. En esta grafica se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arcilla roja.

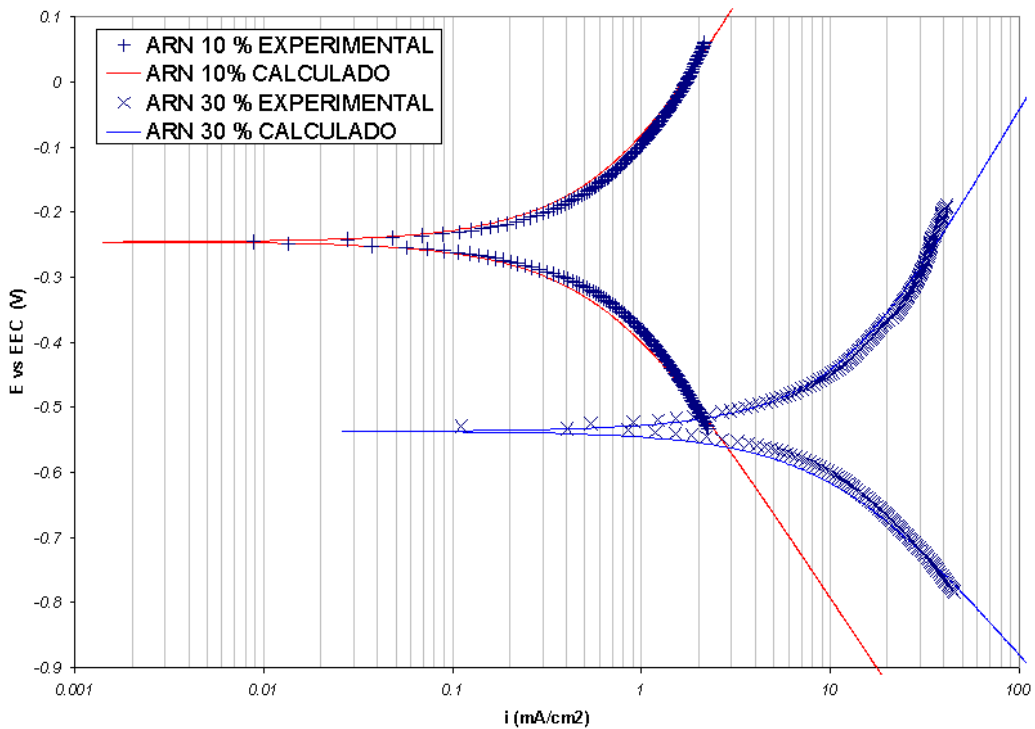


Figura 19.4. En esta grafica (superior) se muestra los resultados obtenidos de la curva aparente por el programa, comparando con los obtenidos en forma experimental para el caso de la arena.

MODELADO POR EL MÉTODO DE ELEMENTOS DE CONTORNO DE SISTEMAD E PROTECCION CATÓDICA (MECPROCAT-2D).

En este programa resuelve la ecuación de Laplace por el método de elementos de contorno de acuerdo a la formulación del capítulo III. La estructura general del programa es similar a la del MEFPROCAT-2D, como se puede apreciar en la figura 20.4.

Nuevamente el programa Gmsh genera el mallado necesario para el cálculo, pero con la diferencia que los elementos necesarios para casos 2D son unidimensionales, elementos lineales con dos nodos y en cada nodos un grado de libertad, en la figura 21.4 se muestra el mismo modelo que el de la figura 7.4 donde el mallado es para el MEF y comparando con la 21.4, se puede apreciar que es menor el esfuerzo para generar una malla para el MEC. Con los resultados del Gmsh se edita el archivo o base de datos a introducir en el MECPC2D el cual es el modulo en el cual se llevan acabo los cálculos para encontrar la solución del vector compuesto por la variable de campo y la variable secundaria P y i, respectivamente en la frontera del dominio.

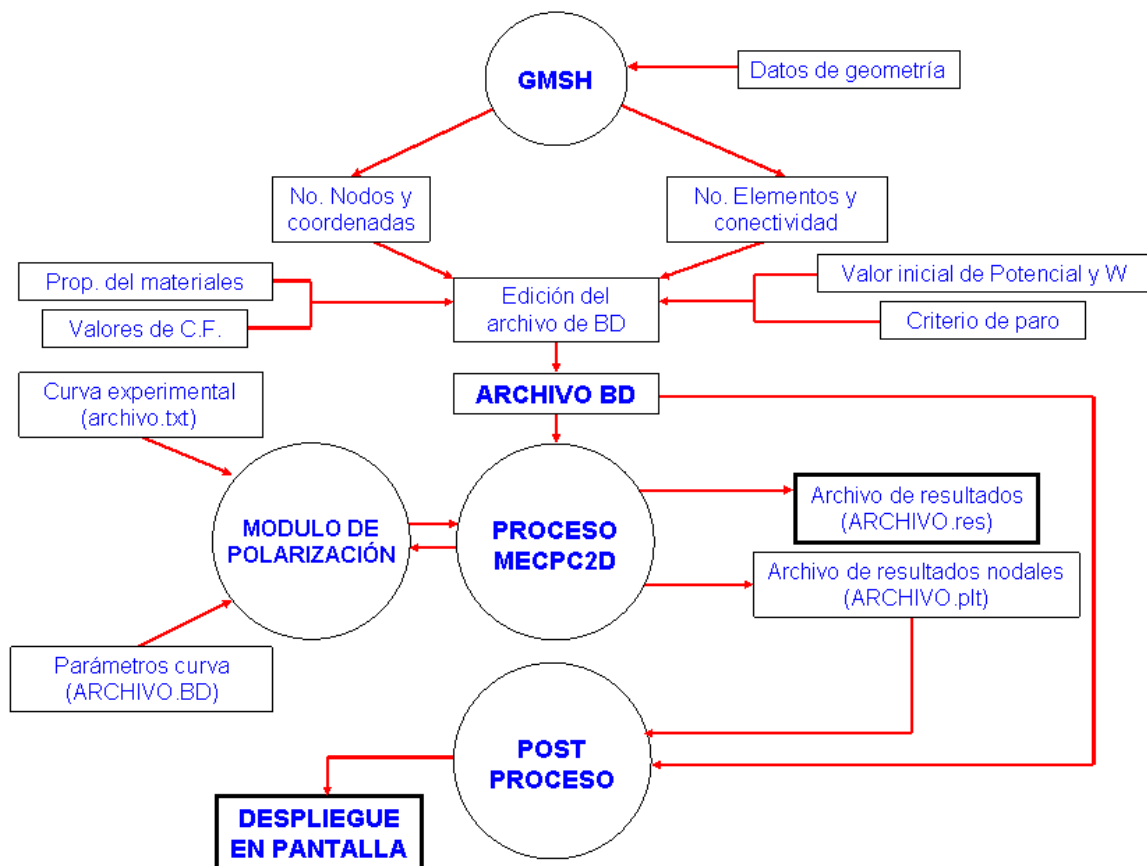


Figura 20.4. Diagrama de flujo de la información en MECPROCAT-2D.

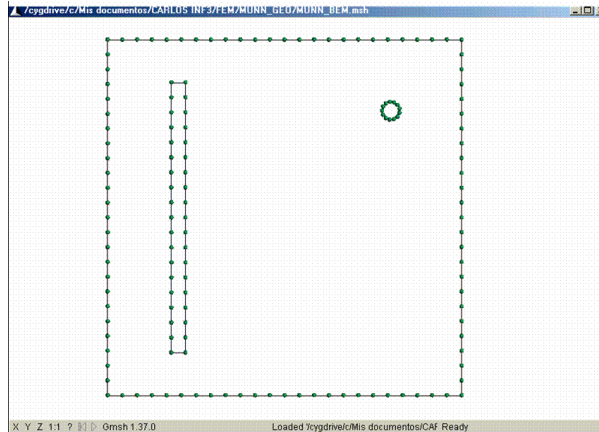


Figura 21.4 Mallado empleado en MEC, generado por Gmsh, con un total de 147 elementos unidimensionales.

El método empleado para resolver el sistemas de ecuaciones no lineales es el mismo empleado para el MEF, el cual toma ventaja del hecho que las curvas de polarización generalmente son convexas y el método iterativo de Newton-Raphson [52] sobre los vectores que contienen las condiciones de frontera no lineales para formar en cada iteración un sistema de ecuaciones lineales. La solución a cada uno de estos sistemas de ecuaciones lineales se hace a través del método de descomposición LU, el algoritmo con el cual se implemento en el programa es el creado por Chapra y Canale [64]. Se resuelve el sistema de ecuaciones por descomposición LU por que a diferencia del MEF, las matrices de coeficientes formadas por el MEC, ecuación (52.3), son llenas y no presentan la estructura en banda.

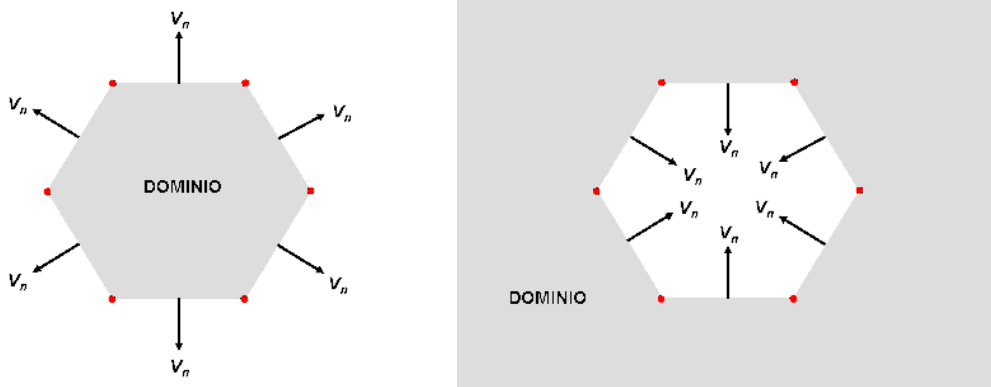


Figura 22.4 La diferencia entre un dominio finito (izquierda) y un dominio infinito (derecha) para una misma geometría de mallado la determina la dirección de los vectores normales a cada elemento.

Como se puede ver en la figura 21.4 el mallado consiste de elementos lineales unidimensionales para definir el dominio la dirección del vector normal de cada elemento

determina cual es el dominio solución del problema. Una ventaja de emplear elementos constantes es que no es necesario evaluar numéricamente las integrales de cada elemento, sino que son evaluadas analíticamente simplificando en gran medida la complejidad de un programa. La desventaja es que se requiere un mayor número de elementos para alcanzar el mismo grado de precisión en comparación con elementos de funciones de forma lineales o de orden superior.

Las variaciones de potencial en el dominio se determinan de los valores de frontera. Es por lo tanto posible calcular de cualquier punto dentro del dominio como una actividad de post proceso. En contraste con el MEF donde los resultados están solo disponibles en puntos dentro de elementos finitos. En el MEC el cálculo de los puntos interiores del dominio es parte del post procesador y presenta la ventaja de que solo aquellas zonas de interés dentro del dominio se resuelven.

MECPROCAT-2D	'La siguiente línea es el título del problema					TITULO
McCafferty	(Par Galvánico Fe -Zn).					VALORES INICIALES
PM	NE	NDIM	NPME	EPSILON	POTINI	
6	6	2	2	1.0E-5	-0.5	
COORDENADAS DE PUNTOS DE MALLA						COORDENADAS DE PUNTOS DE MALLA
PM	X	Y				
1	0	0.005				
2	0	0				
3	0.005	0				
4	0.01	0				
5	0.01	0.005				
6	0.005	0.005				
CONECTIVIDAD DE ELEMENTOS						CONECTIVIDAD DE ELEMENTOS
NE	A	B	MAT #	UN	ECI	
1	1	2	1	1	0	
2	2	3	1	1	0	
3	3	4	1	1	0	
4	4	5	1	1	0	
5	5	6	1	1	0	
6	6	1	1	1	0	
CONDICIONES DE FRONTERA CON POT CTE						
0						
CONDICIONES DE FRONTERA CON DENS CORR CTE						CONDICIONES DE FRONTERA
4						
1	0					
4	0					
5	0					
6	0					
CONDICIONE DE FRONTERA CON CURVAS DE POLARIZACIÓN						
2						
2						
3						
PUNTOS DENTRO DELDOMINIO						PUNTOS DEL DOMINIO (POST PROCESO)
0						

Figura 23.4 Formato de la base de datos (ARCHIVO.BD) para el MECPROCAT-2D.

CAPITULO V

VERIFICACIÓN DEL MODELO.

Después de plantear las ecuaciones matemáticas que conforman el modelo y su solución mediante un programa de computadora a través de un método numérico, es de vital importancia comparar la solución que ofrece este con respecto a una solución conocida, principalmente de problemas que se han tratado anteriormente y que aparecen en la literatura.

Todos los cálculos mostrados en este capítulo se realizaron en una computadora personal Pentium III con 128 MG de memoria RAM

DOS TUBERÍAS ENTERRADAS PARALELAS DE LONGITUD INFINITA.

El primer caso que se muestra como ejemplo de verificación corresponde al problema tratado por Kasper [28,65,66] quien presenta una solución analítica a la ecuación de Laplace con condiciones de frontera a potencial constante para este problema, el cual consiste de dos cilindros con longitud infinita inmersos en un medio infinito. Este ejemplo se puede considerar como dos tuberías enterradas de longitud infinita, con un medio de conductividad uniforme y diámetros iguales. Se puede considerar como un problema bidimensional si la distancia de separación entre las dos tuberías es de al menos 5 veces su diámetro externo y se intercepta con un plano perpendicular al eje de los cilindros. La solución analítica de la distribución de potenciales alrededor de los dos cilindros de radio r , separados una distancia L y con una diferencia de potencial entre ellos de U , se muestra en la ecuación (1.5).

$$P = \frac{U}{4 \text{ArcCos}\left(\frac{L}{2r}\right)} \ln\left(\frac{(x+a)^2 + y^2}{(x-a)^2 + y^2}\right) \quad (1.5)$$

Donde a corresponde con la siguiente expresión

$$a = \sqrt{\left(\frac{L}{2}\right)^2 - r^2} \quad (2.5)$$

x e y son las coordenadas espaciales. Para el caso de la corriente la solución analítica es

$$i = \frac{4aU\kappa}{4\text{ArcCos}\left(\frac{L}{2r}\right)\sqrt{(x-a)^2 + y^2}\sqrt{(x+a)^2 + y^2}} \quad (3.5)$$

Se consideraron los siguientes parámetros para el cálculo. El radio de cada uno de los cilindros es de 0.5 m, separados una distancia $L = 5$ m, una conductividad de $1 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, y una diferencia de potencial entre los electrodos de 0.5 V, ($P_a = -1$ V y $P_c = -0.5$ V).

La solución por elementos finito se realizó con el programa MEFPROCAT y se emplearon 2306 nodos y 4500 elementos triangulares para definir la geometría (figura 1.5). Se discretizó un cuadro de 40 x 40 m del dominio para realizar el cálculo.

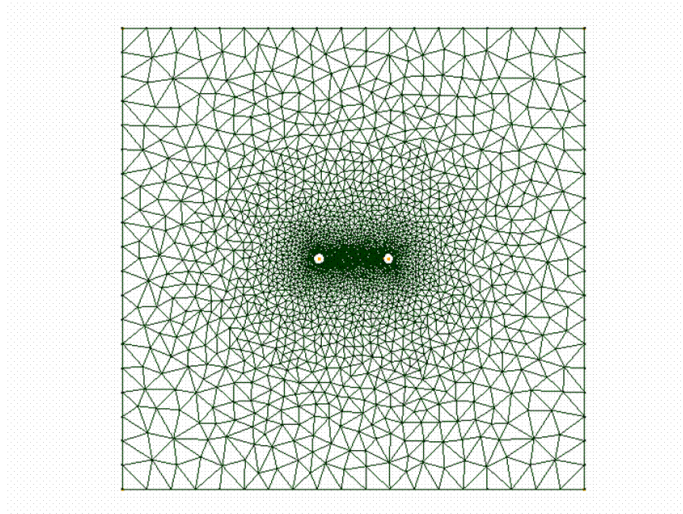


Figura 1.5 Mallado en elementos finitos del problema de las tuberías paralelas.

En el caso del método de elementos de contorno se emplearon 78 elementos unidimensionales constantes para definir la geometría de las tuberías, ya que se facilita más el manejo de dominios infinitos a través de este método, en la figura 2.5 se presenta el mallado para este método. Como se puede ver existe una gran ventaja en el mallado necesario para el MEC, ya que únicamente los contornos o fronteras del dominio se discretizan, y la dirección del vector normal de cada elemento define el dominio, para este caso los vectores normales de cada elementos están dirigidos hacia el centro de los círculos.

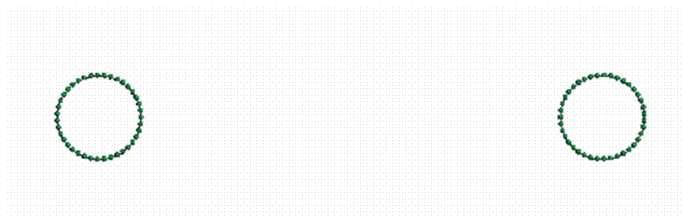


Figura 2.5 Mallado en elementos de contorno constantes del problema de las tuberías paralelas.

Los resultados de cada uno de los programas y su comparación con la solución analítica se aprecian en la figura 3.5.

RECIPIENTE CILÍNDRICO.

Muchos sistemas de corrosión pueden ser descritos por una geometría circular coplanar, algunos ejemplos incluyen picaduras, corrosión por hendiduras bajo arandelas, bajo tubérculos de productos de corrosión o bajo partículas de polvo en películas de agua condensada. Entre las referencias en la literatura acerca de esta geometría se encuentran Gal-Or, et al. [67] quienes analizaron matemáticamente una geometría coplanar con una cinética de corrosión lineal, posteriormente Smyrl y Newmann [68] presentaron un análisis para un arreglo de discos bajo corrosión y asumiendo una cinética de Tafel pero con las pendientes anódica y catódica iguales. McCafferty [69] extendió el desarrollo matemático a celdas que muestran comportamientos de polarización lineales desiguales en ánodo y cátodo y encontró una solución analítica de la ecuación de Laplace en coordenadas cilíndricas en base a funciones de Bessel para una capa de electrolito infinita y con términos de corrección para capas finitas de electrolito sobre los discos concéntricos.

El comportamiento lineal de polarización empleado por McCafferty hace uso de los parámetros de polarización introducidos inicialmente por Wagner [70]. Estas relaciones de polarización son las siguientes:

$$i_a = \frac{\kappa}{W_a} (P - P_a^o) \quad (4.5)$$

$$i_c = \frac{\kappa}{W_c} (P - P_c^o) \quad (5.5)$$

Donde W representa el parámetro de polarización de Wagner, P^o es el potencial de equilibrio o natural, i es la densidad de corriente y los sub índices a y c representan anódico y catódico respectivamente.

Específicamente se tomo para fines de verificación los datos experimentales presentados por McCafferty para un par Fe / Pt. La configuración geométrica se muestran en la figura 3.5. Los discos están sumergidos en un electrolito con una conductividad de 0.55 Ohm-m. Se considera que la relación de polarización tiene un comportamiento lineal de acuerdo con las ecuaciones 4.5 y 5.5. Las dimensiones son $a = 1$ cm, $c = 2.5$ cm y $b = 3$ cm. Los parámetro de polarización son $W_a = 0.0059$ m y $W_c = 0.0523$ m, los potenciales de

equilibrio de cada uno de los metales con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl son $P_{Fe}^0 = -0.595 \text{ V}$ y $P_{Pt}^0 = -0.322 \text{ V}$.

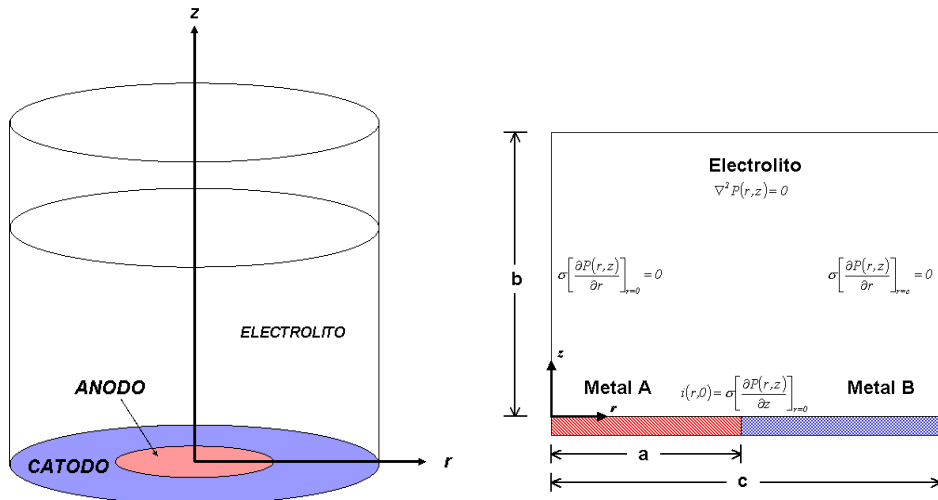


Figura 3.5 Geometría del recipiente cilíndrico.

El análisis se realizó con cada una de los programas, MECPROCAT-2D y MEFPROCAT-2D. Para el caso de MEF, el mallado se hizo con 428 elementos triangulares, figura 4.5. Y para el MEC, se utilizaron 98 elementos unidimensionales constantes, figura 5.5

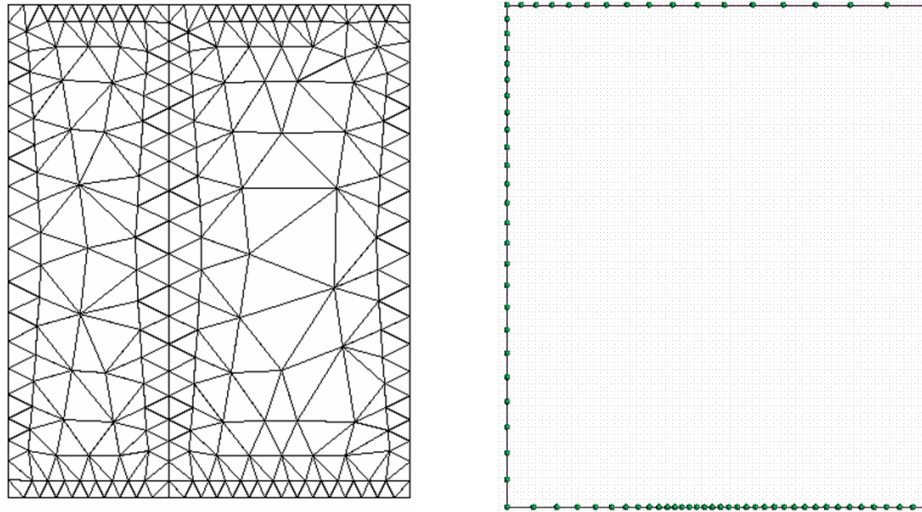


Figura 4.5 Mallado requerido para cada uno de los métodos, lado izq. MEF, lado der. MEC.

En la figura 6.5 la grafica muestra el comparativo de los potenciales naturales en la superficie de cada uno de los metales inmersos en la solución sin existir una conexión electrónica entre ambos. Al establecerse el contacto electrónico se forma un par galvánico, y los potenciales en la superficie se modifican como consecuencia de la polarización, el potencial anódico sufre una variación a valores más positivos, mientras

que el metal cátodo, se mueve hacia valores más negativos, es común que el cátodo sea mucha mas polarizable que el ánodo, y en la interfase entre ambos se presenta una atenuación de los potenciales (transición). La distribución de corriente, en base a la distribución de potenciales, es de tipo secundario, ya que las líneas de isotopotencial en la superficie de los metales presentan una cierta inclinación. El gradiente de potencial tiende a ser mayor en la interfase de los dos metales, y es aquí donde se presenta la mayor densidad de corriente.

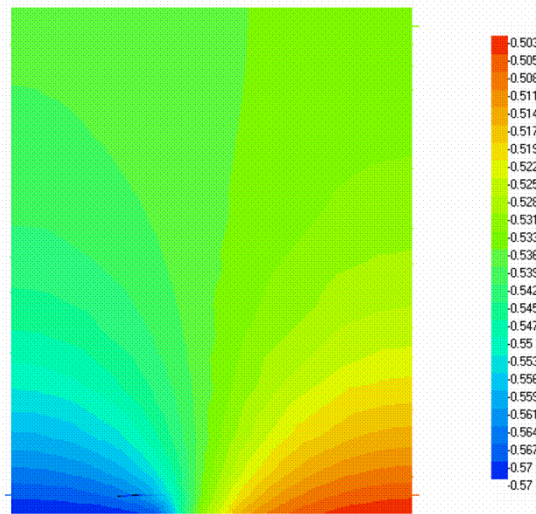


Figura. 5.5 Distribuciones de potencial en el recipiente cilíndrico. Obtenida por MEF

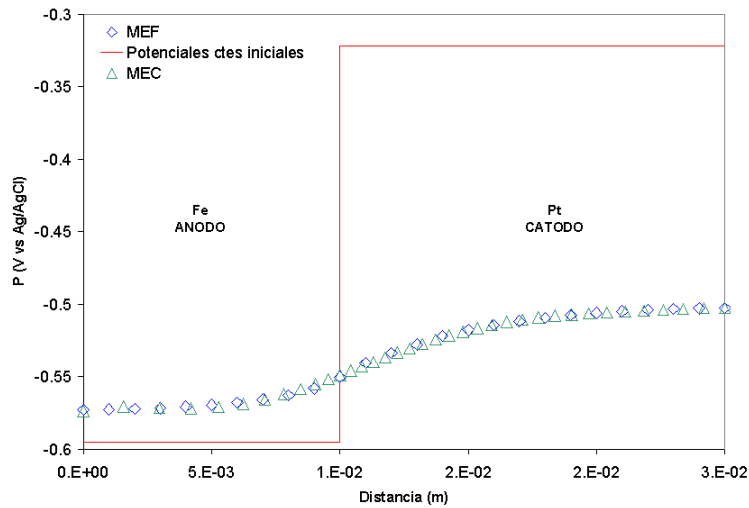


Figura 6.5 Comparación entre los potenciales naturales de cada uno de los electrodos antes de conectarse y el efecto de la polarización al conectarse los dos metales. Estos valores se obtuvieron por MEF y MEC.

En la tabla 1.5 se puede ver la comparación entre los valores calculados por MEF y MEC y los resultados experimentales reportados por McCafferty para esta celda. Los valores de potencial se obtuvieron en las zonas centrales de cada electrodo, por ejemplo para el ánodo el valor de potencial pertenece a la coordenada $x = 0.05 \text{ m}$, $y = 0$, y para el cátodo es $x = 0.0175 \text{ m}$, $y = 0$.

Como se puede ver existe una buena concordancia entre los valores calculados con los programas MECPROCAT-2D y MEFPROCAT-2D y los valores experimentales reportados por McCafferty, ya que el grado de error en los puntos seleccionados es menor al 1%.

Tabla 1.5 Comparación entre valores de potencial del cálculo y experimental.

	Anodo (Fe)			Cátodo (Pt)		
	<i>Cálculo</i>	<i>Experimental</i>	<i>Error %</i>	<i>Cálculo</i>	<i>Experimental</i>	<i>Error %</i>
MEF	-0.565		0	-0.504		0.4
MEC	-0.570	-0.565	0.9	-0.509	-0.506	0.6

TANQUE CUADRADO.

Este problema fue inicialmente tratado por Munn [71], utilizaba una barra de cinc como ánodo, este mismo ejemplo se ha utilizado como verificación en varios artículos y manuales [7,35,72,73,74]. A diferencia de lo encontrado en la literatura para este caso se emplea un ánodo de aluminio. El desarrollo experimental se siguió de acuerdo a lo que menciona la referencia [71]. Se conectan eléctricamente una placa de acero 1018 y una barra de aluminio, se sumergen en agua de mar sintética, una solución de NaCl al 3% en peso y antes de iniciar las mediciones de potencial se le da al sistema un tiempo de relajación de 2 horas con la finalidad de que llegue a un estado estable y reducir los efectos transitorios, todas las mediciones de potencial se hicieron con respecto al electrodo de referencia de calomel estándar. La geometría es un recipiente cuadrado con una profundidad de 5 cm (figura 8.5 y 9.5), las lecturas de potencial se hicieron a una profundidad de 2.5 cm.

La conductividad de la solución de NaCl al 3% es de $4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($\rho=0.25 \text{ Ohm m}$). Se asume que la barra de aluminio tiene un potencial constante de -0.686 V contra el electrodo de calomel y la relación de polarización es no lineal sobre la superficie de la placa de acero, figura 7.5, la expresión que resulta al ajustar los valores experimentales es la ecuación (6.5).

$$i = e^{\left(\frac{P+693.21}{24}\right)} - \frac{1}{\left[\frac{1}{86.6} - e^{\left(\frac{P+521.6}{23.47}\right)}\right]} - e^{\left(\frac{P+707.57}{55}\right)} \quad (6.5)$$

Para el cálculo en MEF se discretizó el dominio con 3620 elementos triangulares de tres nodos (figura 9.5 izq) , en contraste con los dos ejemplos anteriores, este caso contiene condiciones de frontera no lineales, ecuación (6.5), por lo tanto la solución para el sistema de ecuaciones generado se obtiene a través de un proceso iterativo, se impuso como limite de paro un error relativo máximo de 1×10^{-6}

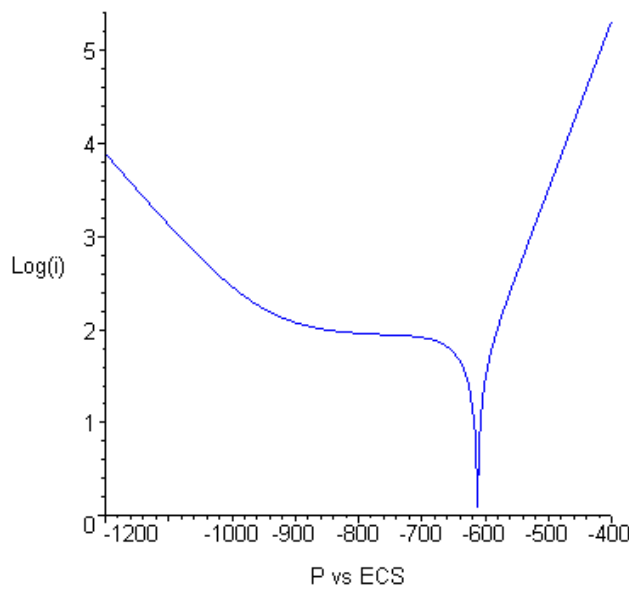


Figura 7.5 Curva de polarización que describe la cinética de corrosión en la superficie del acero 1018 en una solución de NaCl al 3% en peso.

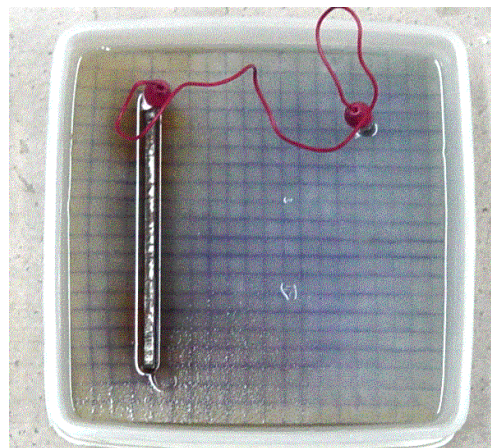
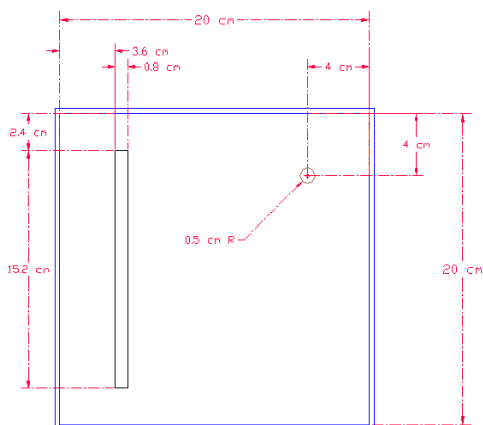


Figura 8.5 Geometría del problema del recipiente cuadrado, der. Detalle del arreglo experimenta.

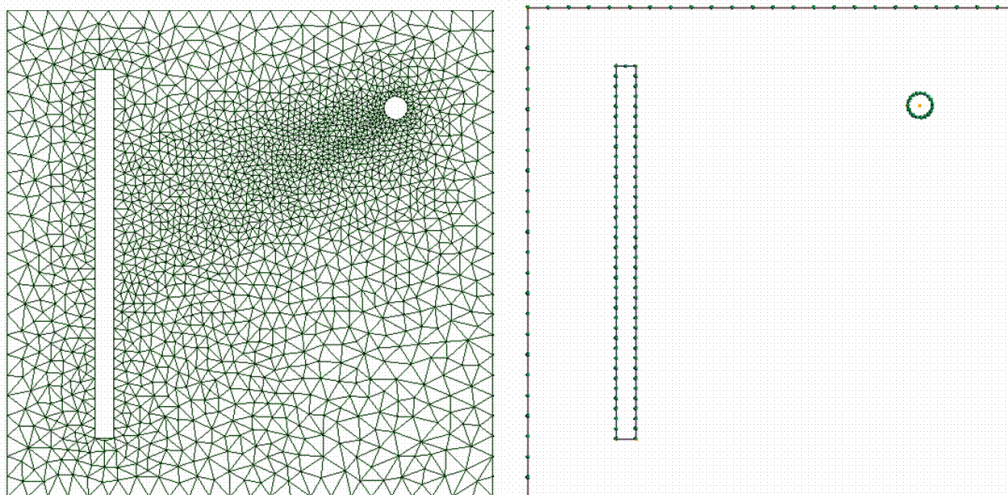


Figura 9.5 Lado izq. Mallado para el programa MEFPRO-2D (3620 elementos triangulares). Lado der. Mallado para el programa MECPROCAT-2D (192 elementos unidimensionales constantes), ambos se fueron generados por Gmsh.

En el caso del método de elementos de contorno (MECPROCAT-2D), se discretizó el contorno en 192 elementos unidimensionales constantes, se aplicó las condiciones de frontera no lineales sobre el contorno de la placa de acero, el criterio de paro que se introdujo al programa fue de 1×10^{-6} de error relativo máximo.

En ambos casos el valor inicial de potencial se seleccionó de acuerdo a la recomendación de Chisholm et al. [75] de utilizar el valor del potencial del ánodo (-686 mV), otra opción que sugiere puede ser utilizar el potencial de equilibrio mayor presente en la celda, pero el valor empleado en este caso fue la primera opción.

Los resultados obtenidos mediante los métodos de elemento finito y elementos de contorno para el caso del tanque cuadrado, tuvieron un buen grado de ajuste con el problema experimental, como se puede observar en las figuras 10.5 y 11.5, donde se observa la comparación entre la distribución de potenciales calculados y experimentales. En la figura 12.5 se muestra la distribución de potenciales obtenida por el MEC, el MEF y los datos experimentales el perfil de potenciales de la cara de la placa que está frente al ánodo de aluminio. En la figura 13.5 se muestran las líneas de convergencia de cada uno de los métodos aplicados a este problema.

Sobre la superficie del aluminio se tiene una distribución de corriente primaria, esto es la línea de isopotencial es paralela a la superficie del aluminio, como era de esperarse, ya que se fijó como condición de frontera un potencial constante en el ánodo. Se observa también en la placa de Fe la zona opuesta a la barra de aluminio presenta los valores más

positivos, indicativo de que en esa zona la densidad de corriente es menor. En base a los gradientes de potencial se puede decir que los valores de densidad más altos se encuentran en las esquinas de la placa, al estar las líneas de isopotencial más cercanas entre sí. La distribución de corriente sobre la placa de Fe presenta una distribución de corriente de tipo secundario, esto se puede ver en las líneas de isopotencial, presentan una cierta inclinación respecto a la superficie de la placa.

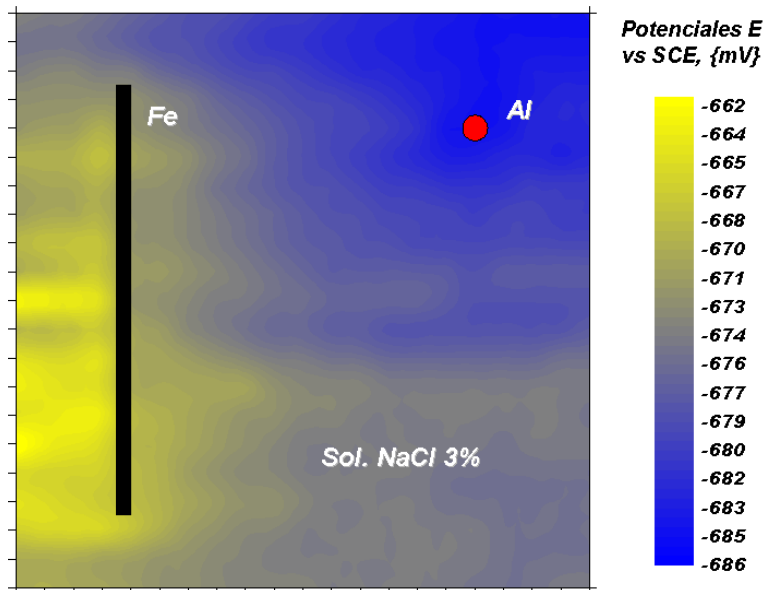


Figura 10.5. Distribución de potenciales experimentales en el tanque cuadrado.

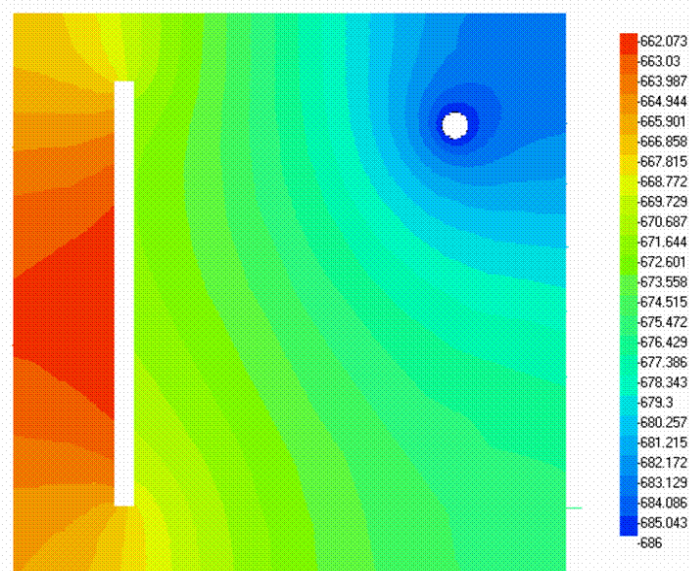


Figura 11.5. Distribución de potenciales obtenida por el programa MEFPROCAT-2D, La barra de valores se encuentra en mV vs. el electrodo de calomel.

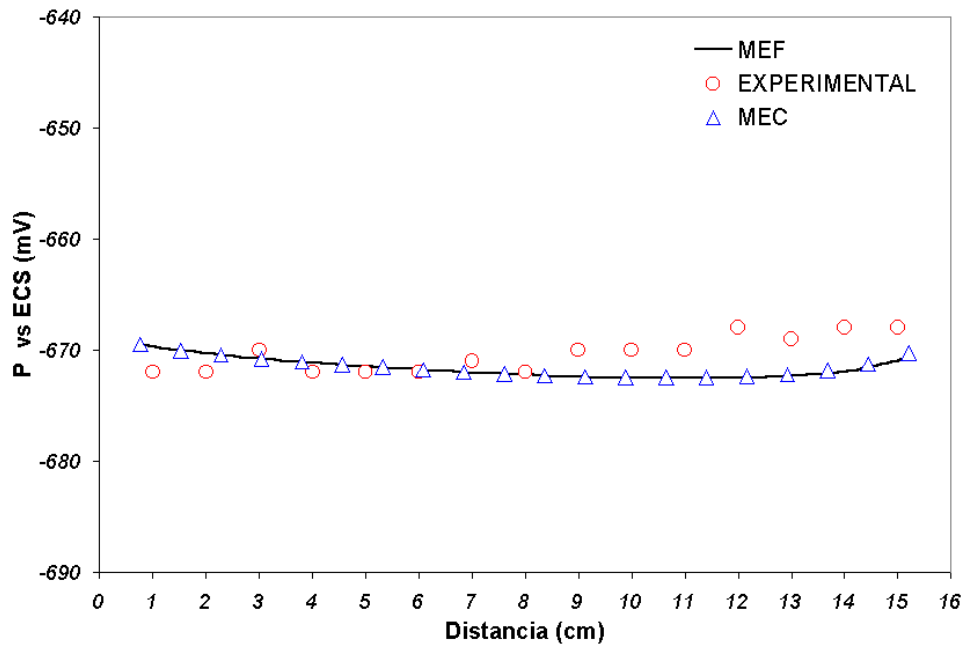


Figura 12.5 En la de la derecha el perfil de potenciales en la cara de la placa de acero frente al ánodo de Al. Obtenida por el método anterior

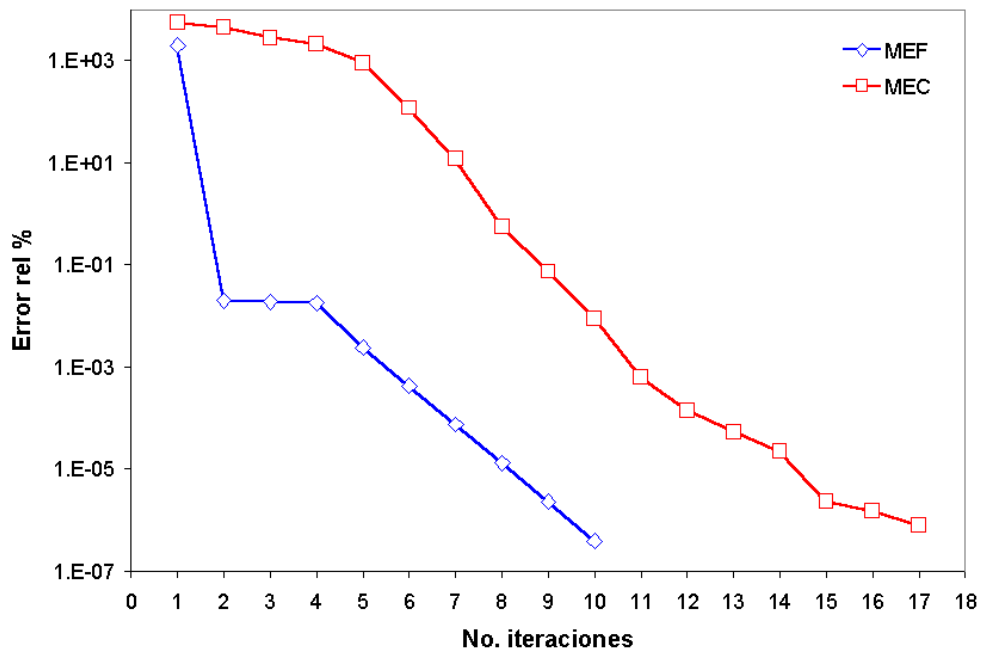


Figura 13.5 Líneas de convergencia en cada uno de los métodos numéricos para el problema del tanque cuadrado.

CAPITULO VI

APLICACIÓN DE ANSYS EN PROBLEMAS DE CORROSIÓN

¿QUE ES ANSYS?

ANSYS es un programa computacional de elemento finito para propósito general, el cual contiene mas de 100 000 líneas de código y es capaz de realizar análisis de estática, dinámica, transferencia de calor, mecánica de fluidos, y electromagnetismo [76]. Además ha sido líder entre los programas de análisis de elemento finito durante los últimos 20 años. Dentro de las áreas de la ingeniería donde ANSYS se ha aplicado con éxito se encuentran la aeroespacial, automotriz, electrónica y nuclear, por nombrar algunas.

ORGANIZACIÓN DE ANSYS.

El programa ANSYS contiene dos niveles básicos: el nivel inicial y el nivel procesador. Cuando se entra al programa, se encuentra en el nivel inicial y de este punto se puede acceder a cualquiera de los procesadores los cuales son una colección de funciones y rutinas con propósitos específicos. Los tres procesadores empleados más comúnmente son: el preprocesador (**PREP7**), el procesador (**SOLUTION**) y el Post-procesador general (**POST1**) . El primero de estos (**PREP7**) contiene los comandos necesarios para construir el modelo [77], como son:

- Definir el tipo de elementos, opciones y constantes reales.
- Definir las propiedades del o los materiales.
- Crear la geometría del modelo.
- Definir los controles de mallado.
- Discretizar el dominio del objeto creado en elementos finitos.

El segundo procesador (**SOLUTION**) contiene los comandos que permiten aplicar las condiciones de frontera y cargas. Por ejemplo, en problemas estructurales se pueden definir las condiciones de frontera de desplazamientos y fuerzas, o para problemas de transferencia de calor las condiciones de frontera de temperatura o superficies convectivas. Una vez que toda esta información se introduce el procesador resuelve el sistema de ecuaciones para

encontrar la solución nodal del modelo. Después de resolver el sistema de ecuaciones se emplea el tercer procesador (**POST1**) el cual contiene los comandos que permiten presentar en forma grafica en la pantalla los resultados nodales y de las variables secundarias.

ANALOGÍA MATEMÁTICA ENTRE TRANSFERENCIA DE CALOR Y CORROSIÓN.

Las ecuaciones que gobiernan la distribución de potencial dentro de un conductor y la distribución de temperaturas dentro de un cuerpo es la misma, la ecuación de Laplace. Si consideramos en la ecuación de Laplace la variable de campo P como la temperatura, y la variable i como el flux de calor, así como la conductividad del medio ($1/\rho$) por la conductividad térmica (k), obtenemos la ecuación que describe el comportamiento de la temperatura en el fenómeno de transferencia del calor. La transferencia de calor se lleva a cabo por 3 mecanismos, estos son: conducción, convección y radiación [78]. Centrando la atención en el mecanismo de convección, el flux de calor lo determina la siguiente expresión, la cual es conocida como la Ley de enfriamiento de Newton.

$$i = h(\Delta P) \quad (1.6)$$

dónde h es el coeficiente de película. Para realizar la analogía al fenómeno de corrosión se hace a través del siguiente parámetro conocido como número de Wagner.

El parámetro de polarización de Wagner, se describió primero en relación al electroplateado o electrodeposición de metales [30,79]. Es un buen indicativo de la comparación entre resistencia a la polarización (R_p) y resistencia del electrolito (R_Ω). El número de Wagner se define como la razón de la resistencia a la polarización (la pendiente de la curva de polarización para una determinada corriente) sobre la resistencia del electrolito [80]:

$$W = \frac{1}{\rho F_G} \left(\frac{\partial P}{\partial i} \right) = \frac{R_p}{R_\Omega} \quad (2.6)$$

Donde W = parámetro de polarización de Wagner, P = Potencial (V), i = densidad de corriente (A/m^2), ρ = Resistividad del electrolito (Ohm – m) y F_G es un factor de geometría, se pueden consultar los factores para geometrías comunes en la referencia [81] y [82]. Dependiendo de la forma funcional de la resistencia a la polarización, el número de Wagner puede tomar una variedad de formas, como se muestra en la tabla 1.6.

TABLA 2.6 formas funcionales del número de Wagner

Distribución de densidad de corriente	Relación entre sobrepotencial y densidad de corriente $\eta = f(i)$	Término de resistencia a la polarización ($\partial P/\partial i$)	Numero de Wagner
Primaria	$\frac{\kappa}{L}$
Secundaria	$\eta = Bi$ (Lineal)	B	$\frac{\kappa B}{L}$
Secundaria	$\eta = B' \ln\left(\frac{i}{i_{corr}}\right)$ (Tafel)	$\frac{B'}{i}$	$\frac{\kappa B'}{iL}$
Terciaria	$\eta = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$	$\left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \left(\frac{1}{i_L - i}\right)$	$\frac{\kappa RT}{[nF(i_L - i)L]}$

Las distribuciones de corriente se categorizan de acuerdo al proceso que limita o determina la distribución de corriente o potencial [83]:

- Distribución de corriente primaria: La distribución de corriente es determinada por el campo de potencial en la solución. Por lo tanto los factores considerados son únicamente la conductividad de la solución y la geometría, el potencial a través de la interfase electroquímica es despreciable, tal caso se presenta cuando la reacción de electrodo es extremadamente rápida (p. ej. Un electrodo no polarizable).
- Distribución de corriente secundaria: Se consideran tanto factores ohmicos como efectos cinéticos controlados por sobrepotencial de transferencia de carga. El potencial a través de la interfase electroquímica varía con la posición del electrodo de referencia.
- Distribución de corriente terciaria: Se consideran efectos por factores ohmicos, sobrepotencial controlado por transferencia de carga y por transporte de masa. Gradientes de concentración pueden provocar sobrepotenciales por concentración. El potencial a través de la interfase electroquímica varía con la posición del electrodo de referencia.

Para una distribución primaria de corriente la resistencia a la polarización no es un factor de peso y el número de Wagner es proporcional al recíproco de la resistencia del electrolito. Para una distribución secundaria de corriente, la corriente podría ser una función lineal de potencial y el número de Wagner reflejará esta linealidad. Para

distribuciones secundarias de corriente donde la ecuación de Tafel es válida el número de Wagner es proporcional al recíproco de la corriente y la resistencia del electrolito. Finalmente, para una distribución de corriente ternaria donde el comportamiento de la polarización está controlado por la cinética de electrodo limitada por difusión, el número de Wagner está relacionado al recíproco de la diferencia entre la corriente limitada por difusión y la corriente actual.

El número de Wagner es, en un sentido, una distancia característica sobre la cual la corriente fluirá. Un valor grande del número de Wagner indica una baja resistividad del electrolito relativo a la polarización, lo que resulta en una distancia grande sobre la cual la corriente fluirá. Un valor pequeño del número de Wagner indica una alta resistividad del electrolito relativo a la resistencia a la polarización, lo que trae como consecuencia una pequeña distancia por la cual la corriente debe fluir. Entonces, un número de Wagner grande indica uniformidad en la distribución de corriente, mientras que un valor pequeño indica un flujo de corriente localizado [84].

Ahora bien, despejando e integrando la expresión del número de Wagner se obtiene

$$\int di = \frac{1}{W\rho F_G} \int_{P_1}^{P_2} dP \longrightarrow i = \frac{1}{W\rho F_G} \Delta P \quad (3.6)$$

Como se puede ver se tiene una expresión que relaciona la densidad de corriente y el potencial, que haciendo una comparación con la expresión para el mecanismo de convección son análogas. La condición de frontera por convección se puede utilizar mediante alguna de las siguientes expresiones (4.6 y 5.6) para representar la cinética de electrodo lineal.

$$i = \frac{1}{\rho W} (P - P^o) \quad (4.6)$$

$$i = \frac{h(P)}{P_b} (P - P_b) \quad (5.6)$$

Donde $h(P)/P_b$ y $1/\rho W$ son pseudo-coeficientes de película, P es la temperatura en la frontera y P_b es la temperatura en el medio circundante, o por analogía el potencial en la frontera y de corrosión, respectivamente.

Si $P_b \gg P$ la convección de calor resultante es similar al comportamiento de la polarización. Por lo tanto se puede simular problemas de corrosión haciendo una analogía con la transferencia de calor, imponiendo $P_b \gg P$.

La justificación de considerar la cinética de electrodo lineal se basa en ejemplos encontrados en la literatura de curvas de polarización que presentan comportamientos lineales o se aproximan sobre un rango de potencial, como es el caso de acero en soluciones neutras aireadas o básicas, con o sin cloruros que presentan curvas anódicas y catódicas aproximadamente lineales [69].

CAPACIDADES DE ANSYS EN LA SIMULACIÓN DE SISTEMAS DE PC.

El concepto de “propósito general” de ANSYS significa que el programa incluye muchas capacidades generales, como funciones de preprocesador, soluciones, post-procesador, gráficos, modelado paramétrico y utilidades para que el programa sea fácil de usar, es decir no se trata de un programa especializado, sino que permite satisfacer muchas necesidades complejas de diseño y análisis. En base a esta flexibilidad del programa se ha buscado la manera de tratar problemas de corrosión, y esto se puede lograr buscando una analogía con los diferentes tipos de problemas que maneja ANSYS, el programa cuenta con la opción de análisis de problemas de conducción eléctrica pero esta opción no tiene la capacidad de realizar análisis con condiciones de frontera de tipo mixto o no lineales que relacionen el potencial y la densidad de corriente, que represente las relaciones de polarización para poder simular un sistema de protección catódica. Y es por esto que se busca una analogía. La más adecuada de las opciones de análisis con las que cuenta ANSYS resulta ser la de análisis térmico en base a la analogía que describe en el punto anterior. Con el fin de analizar las ventajas y limitaciones de ANSYS se realizaron algunos cálculos para distintas geometrías de estructuras enterradas y protegidas catódicamente.

EJEMPLO 1: TANQUE ENTERRADO.

En el presente caso se analiza la distribución de potenciales en la superficie de un tanque enterrado, sin ningún tipo de recubrimiento generado por un sistema de protección catódica por ánodos galvánicos, específicamente ánodos de magnesio con un potencial constante de -1.7 V [85]. Las dimensiones son: diámetro 3 m por 12 de largo, esta a una profundidad de 2 m, no tiene ningún recubrimiento en la superficie, la resistividad del terreno es de $100\text{ ohm}\cdot\text{m}$ y los ánodos se encuentran a una distancia de 4.5 m (figura 1.6). Los parámetros empleados para el cálculo en la superficie del tanque es $h = 0.0014 \times 10^{-018}\text{ t}$ una $T_b = 1 \times 10^{-018}$. Se emplearon elementos tetraédricos con funciones de forma lineal (figura 2.6).

La solución obtenida mediante ANSYS se muestra en las figuras (3.6). En base a los parámetros introducidos al programa se desea conocer la ubicación en la superficie del tanque con un valor mínimo de potencial vs ECS de -0.85 V. Como se puede apreciar en la figura 3.6 los valores mas positivos se encuentran cerca de la superficie del suelo y se concentran en los vértices rectos de la geometría, lo anterior concuerda con lo observado en la práctica.

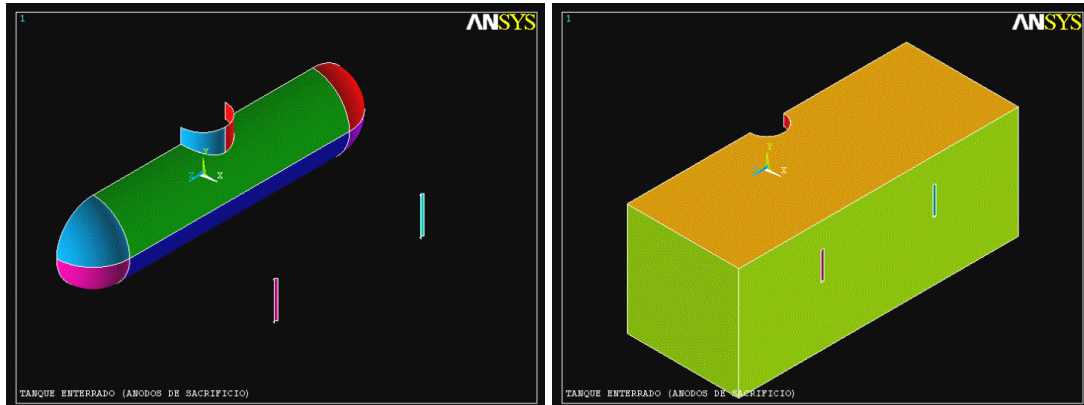


Figura 1.6. Imagen del tanque enterrado y ánodos de Mg (izq.). Dominio externo solución para el caso de tanque (der).

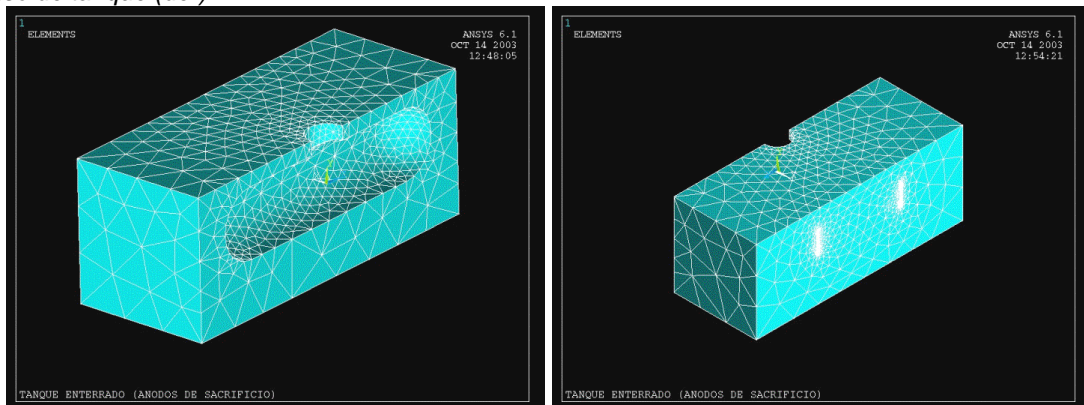


Figura 2.6. Dominio externo (electrolito) discretizado en 22 000 elementos finitos tetraédricos.

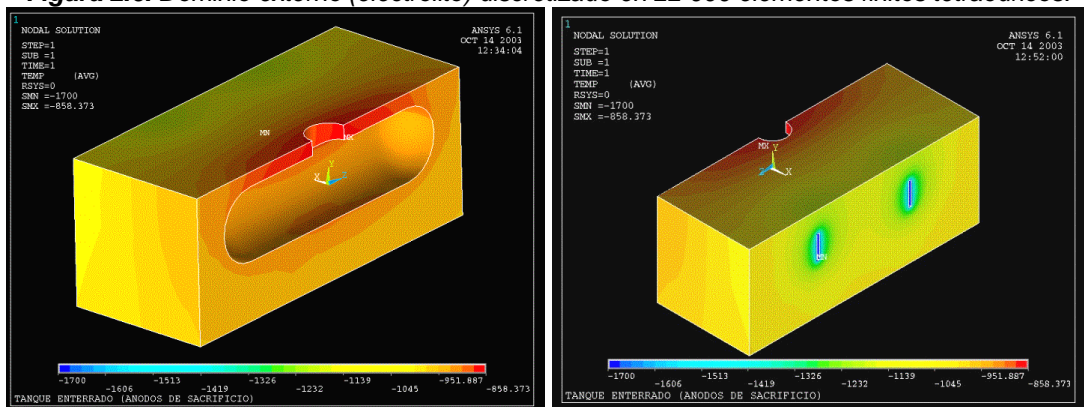


Figura 3.6. Distribución de potenciales calculados mediante ANSYS.

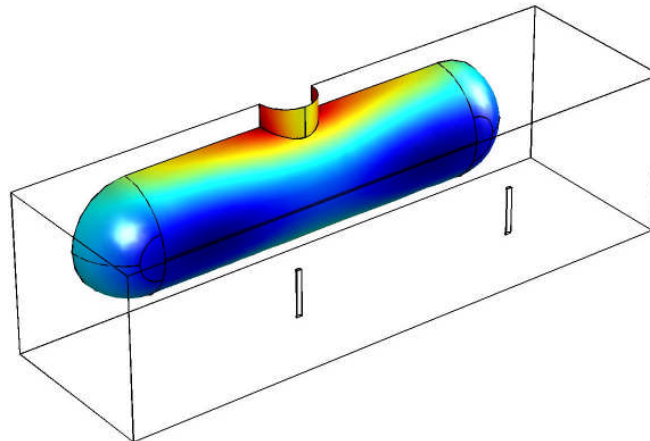


Figura x.6 Distribución de los potenciales sobre la superficie del tanque, en la zona roja el potencial se encuentra en le limite de $-850 \text{ mV vs Cu/CuSO}$.

EJEMPLO 2: TRAMO DE TUBERÍA BAJO SUELO.

El siguiente ejemplo que se reporta es el de un tramo de tubería enterrada con un diámetro de 36 " y una longitud de 100m, se encuentra enterrado a una profundidad de 2m y se consideraron dos casos que son: con recubrimiento y sin recubrimiento. En ambos casos se encuentra la tubería protegida por un sistema de protección catódica por corriente impresa con ánodos de grafito y un backfill de coque, los ánodos se encuentran colocados en forma horizontal rodeados por el backfill formando todo una sola pieza, la longitud total del lecho es de 15m y esta instalado a una distancia de la tubería de 50 m. La resistividad del medio es de 100 Ohm-m.

Sin recubrimiento.

Para este caso los parámetros de calculo fueron los siguientes $h= 1 \times 10^{-023}$ y $T_b= 1 \times 10^{+023}$, con un potencial fijo en el lecho anódico de -2.350 V . En la figura 4.6 se puede ver la geometría de la tubería y el lecho anódico, también se muestra en esta figura un detalle del modelo en elementos finitos, el dominio discretizado es el electrolito comprendido entre la tubería el alrededor del lecho anódico, desde la superficie del suelo hasta una profundidad de 5 m. Los elementos empleados para esta simulación son de forma tetraédricos con funciones de forma lineal.

Los resultados obtenidos durante el calculo se muestran en forma grafica en la figura 5.6, se puede apreciar que el valor de potencial en la superficie de la tubería es de -0.85 V vs ESC y su distribución es uniforme a lo largo de la estructura, esto era de esperarse debido que no existe ningún recubrimiento. El potencial aplicado en la cama de ánodos es de -2.350 V vs ESC y una corriente de 4 A, para proteger la totalidad de la estructura de acuerdo al criterio

termodinámico comúnmente aceptado para estructuras bajo tierra (-0.850 V vs ESC). En la figura 5.6 (der.) se muestra un detalle de la distribución de los potenciales en el terreno alrededor de la estructura, se puede apreciar el efecto de caída IR por efecto de la resistencia del electrolito, este fenómeno puede conducir a falsas estimaciones del aceptación del criterio mínimo de protección al realizarse la lectura en la superficie, ya que se obtienen valores mas negativos en la superficie del terreno que los reales en la superficie de la tubería.

Con recubrimiento.

Para este caso se considero que la tubería esta parcialmente protegida por un recubrimiento ($i=0$), aparte existen zonas donde el acero se encuentra expuesto ($i=f(E)$) y es en estas donde actúa el sistema de protección catódica. La geometría de los defectos en el recubrimiento se aprecian en la figura 6.6, son tramos de tubería de aproximadamente un metro de largo. Y son tres a lo largo de la tubería, espaciados de forma regular

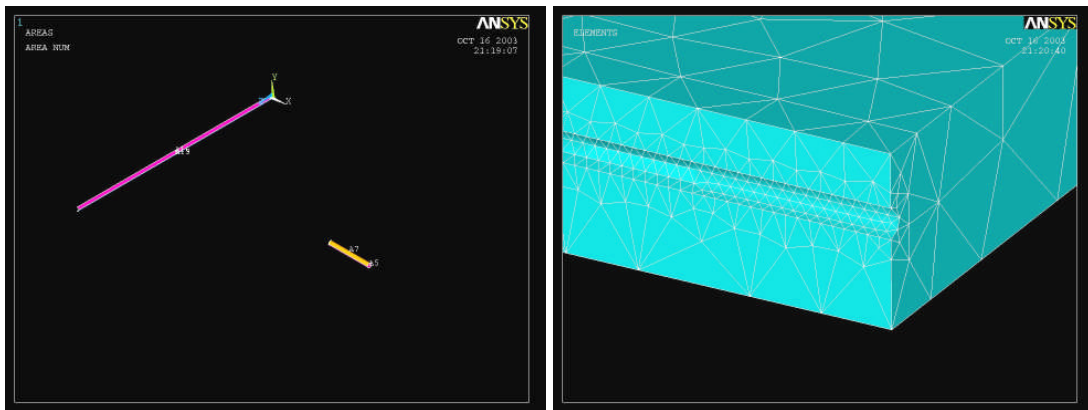


Figura 4.6. Geometría de la tubería enterrada y el lecho anódico, para el caso sin recubrimiento (izq). Detalle del modelo en elementos finitos (der).

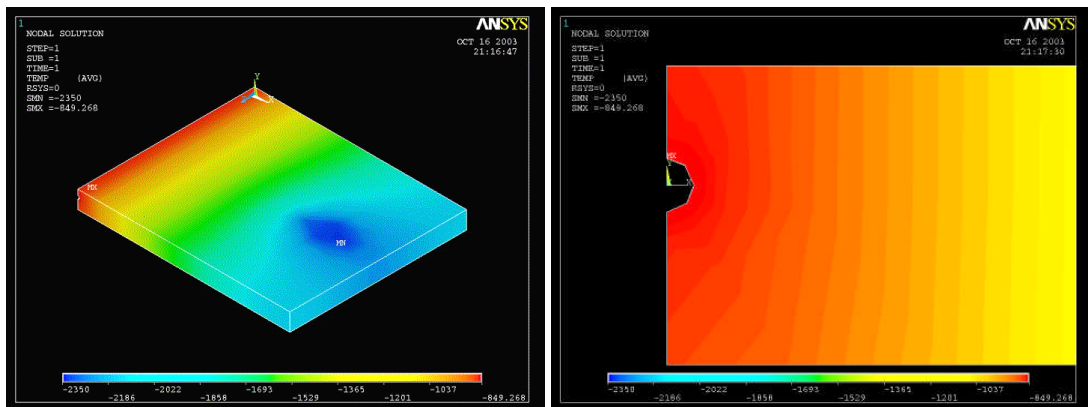


Figura 5.6. Distribución de los potenciales en el electrolito para el caso de la tubería sin recubrimiento (izq). Detalle de la distribución de potenciales alrededor de la tubería (der).

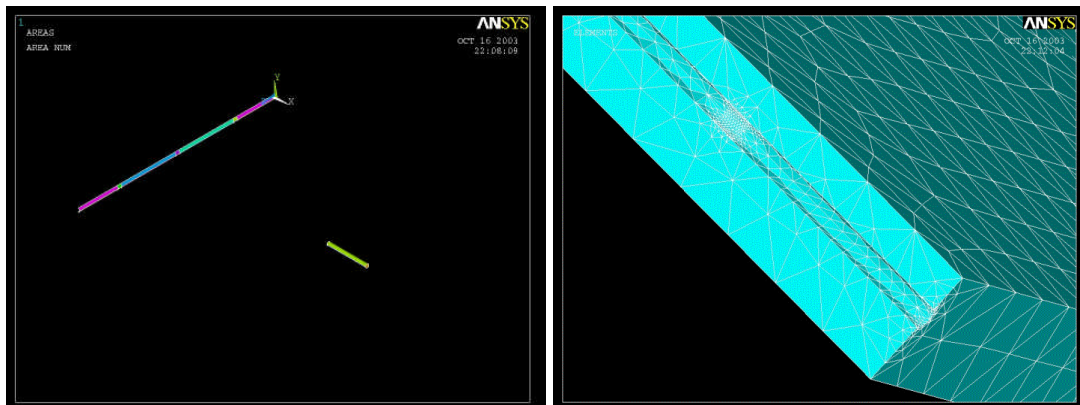


Figura 6.6. Geometría de la tubería enterrada y lecho anódico con tres defectos en el recubrimiento (izq). Detalle del modelo en elementos finitos del dominio externo (electrolito).

Los resultados de la simulación se muestran en la figura 7.6, nuevamente se considero como valor mas positivo el criterio de protección y este se cumple en la superficie de los defectos del recubrimiento al tener un potencial en el lecho anódico de -1.00 V vs ESC y una corriente aplicada de 0.12 A

Las conclusiones obtenidas de estos ejemplos es que la utilización del método de elementos finitos para resolver las ecuaciones gobernantes del modelo y debido a las geometrías involucradas en la simulación de tuberías enterradas, requiere una gran cantidad de elementos, esto conlleva que se debe contar una gran capacidad de memoria en el sistema de computo para poder soportarlo.

Otro punto a considerar es que utilizando específicamente el paquete ANSYS se tiene que buscar a prueba y error el pseudo coeficiente de película óptimo para poder simular la distribución de potenciales.

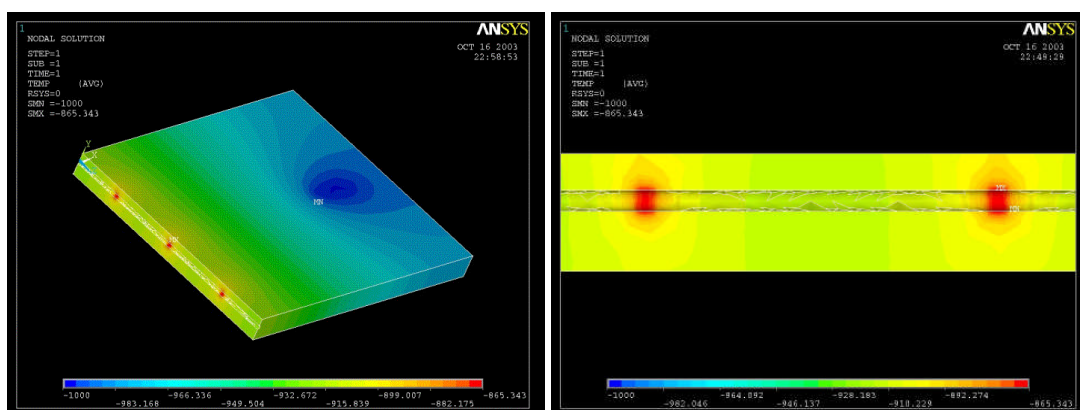


Figura 7.6. Distribución de potenciales en el terreno para el caso de la tubería con recubrimiento y defectos.

Se hace hincapié que los casos presentados, únicamente se modeló el dominio externo, es decir el electrolito para encontrar la distribución de los potenciales en las superficies de las estructuras, que son las fronteras del dominio solución. No se consideró en estos casos la distribución de la corriente en el dominio externo, el cual está constituido por el material de la tubería y el lecho anódico y el conductor electrónico que los une. Si se considera este dominio incrementaría aún más la cantidad de elementos necesarios para definir la geometría y una consecuente mayor capacidad de memoria en el sistema de cómputo.

CAPITULO VII

SIMULACION DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA EN TUBERÍAS BAJO TIERRA.

En este capítulo se abordará un caso de simulación de protección catódica el cual consiste en el análisis del efecto de un sistema de detección de fugas de hidrocarburos sobre la protección catódica por corriente impresa aplicada en una tubería.

EFFECTO DE SENSOR DE FUGAS SOBRE LA PC EN TUBERÍAS BAJO SUELO.

El sistema de detección de fugas está compuesto por un sensor o filamento y un equipo para el monitoreo continuo de la resistencia eléctrica del sensor. Este sistema de detección consiste básicamente en un polímero conductor [86], (figura 1.7), con un diámetro de 3/8 in (0.9525 cm), al cual se le aplica una diferencia de voltaje de corriente directa (CD) en sus extremos (5 V), al entrar en contacto el polímero conductor con hidrocarburos este sufre una modificación en su estructura molecular que trae como consecuencia un incremento en la resistencia eléctrica, la resistencia eléctrica del material conductor en condiciones normales es de aproximadamente 50 ohm por cada metro de longitud de sensor, al impregnarse con algún hidrocarburo el valor de la resistencia se incrementa hasta 10 000 Ohm /metro. El filamento es instalado bajo tierra, a un costado de la tubería, aprox. 10 cm (figura 1.7). La longitud del sensor varía entre 20 m y 30 m a lo largo de la tubería.

Como el sensor opera en base a una corriente directa se plantea la siguiente interrogante, ¿Cuál es el efecto del sensor sobre la protección catódica?. Esto en base a que, cuando un metal se encuentra inmerso en un medio que actúa como electrolito, en las zonas catódicas de su superficie se produce una entrada de corriente, mientras que en las zonas anódicas existe una salida. Al protegerse catódicamente una estructura, se pretende que en toda su superficie se produzca una entrada de corriente que rebaje su potencial a valores más electronegativos [87].

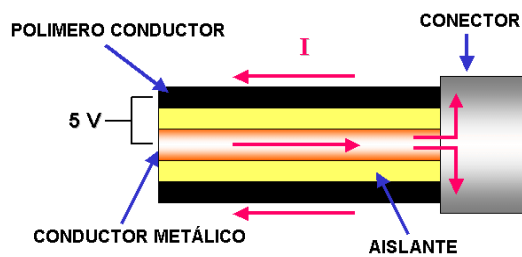


Figura 1.7. Izq. Diagrama del sensor para detectar fugas de hidrocarburos. Der. Sensor para detectar fugas de hidrocarburos instalado a un costado de una tubería.

Cuando un conductor se encuentra inmerso en un electrolito y presenta una falla en su aislamiento, parte de la corriente se deriva por el electrolito creando un campo. La corriente que se desvía seguirá el camino de menor resistencia, este camino puede ser una estructura metálica enterrada o sumergida en agua, a estas corrientes que se desvían se les denomina “corrientes vagabundas” ya que se ignora el camino que siguen a través del electrolito; sin embargo, el origen y destino de estas corrientes son siempre el polo positivo y negativo de una fuente de corriente continua.

El mecanismo de corrosión por interferencia de corrientes o “corrientes vagabundas” en estructuras metálicas sumergidas o enterradas difiere de otros tipos de corrosión en el hecho de que la corriente directa que provoca la corrosión tiene una fuente externa de la estructura afectada. Generalmente la corriente que interfiere es colectada del electrolito por la estructura afectada de una fuente de corriente directa no conectada metálicamente con la estructura. Los efectos nocivos de las corrientes de interferencia se presenta en los puntos donde la corriente se transfiere entre la estructura y el electrolito [88]. En las zonas catódicas de su superficie se produce una entrada de corriente en sentido convencional, mientras que en las zonas anódicas existe una salida de corriente. Al protegerse catódicamente una estructura, se pretende que en toda su superficie se produzca una entrada de corriente que rebaje su potencial a valores más electronegativos.

Si se presenta, independientemente de la circulación de corriente entre ánodos y cátodos naturales en un metal o de la impuesta por la protección catódica, un campo eléctrico en el electrolito que define zonas de entrada y salida de corriente continua, las primeras se verán favorecidas con protección catódica suplementaria, mientras que las segundas verán acelerado su proceso de corrosión [2].

Cuando se tiene un problema asociado a corrientes vagabundas en una tubería cualquier variación en las cantidades eléctricas (p. ej. estudio de corrientes en la línea, potenciales tubo / suelo o cualquier otra.) de la tubería dan muestra de ello.

Si el efecto de corrientes vagabundas es estable, se puede determinar fácilmente las áreas de máxima exposición por medio de un estudio de la corriente o de los potenciales tubo / suelo en la superficie, y determinar las regiones en las cuales la corriente sale de la tubería [89]. La norma NACE RP0169-96 [88] al respecto, menciona lo siguiente: La presencia de corrientes provenientes de fuentes ajenas que interfieren se determina en base a las siguientes observaciones:

- > Cambios en el potencial tubo / suelo.
- > Cambios en la magnitud de corriente aplicada.
- > Picaduras en áreas cerca o inmediatamente adyacentes a una estructura ajena.

Las pruebas que se deben llevar acabo para localizar las áreas donde se lleva acabo la transferencia de corriente, son las siguientes:

- > Medición del perfil de potenciales tubo/ suelo.
- > Medición de la corriente que fluye a la estructura.
- > Medición de las variaciones de la corriente de salida de la fuente que se sospecha origina la interferencia.

Las pruebas generalmente llevadas acabo para la determinación de las corrientes vagabundas son:

Estudio de potenciales superficiales laterales: Se determinan los potenciales a lo largo de la tubería, colocando un electrodo de referencia sobre la tubería y otro fuera de la misma. Con un multímetro se determina el potencial entre ambos electrodos y se registra la magnitud del potencial y la polaridad del electrodo colocado sobre la tubería (Fig 1). Cuando el electrodo de referencia colocado sobre la estructura es positivo con respecto al electrodo colocado a un lado de la esta (en cada lado), se interpreta como descarga en corriente de la tubería hacía el suelo; mientras que los valores negativos se interpretan como un flujo de corriente del terreno hacía la tubería.

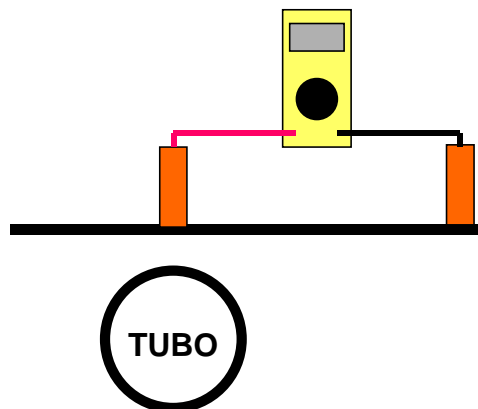


FIGURA 2.7. Esquema del arreglo para realizar las mediciones de potenciales laterales.

Todas las áreas a lo largo de la tubería que presenten potenciales laterales positivos se consideran como “puntos corrosivos”. Y las que presentan potenciales laterales negativos, se consideran como áreas catódicas, no presentan corrosión. Así mismo, las áreas que muestren valores de potenciales laterales igual a cero se consideran como áreas no corroíbles [90].

Las condiciones que comúnmente afectan la eficiencia de este método de estudio son:

- > Más de 30 “ de terreno cubriendo la tubería.
- > La tubería, cubierta con tierra, se encuentra instalada sobre una capa de roca.
- > La tubería se encuentra instalada en arcilla, pero cubierta con roca.
- > La tubería comparte el derecho de vía con otras líneas desnudas o se encuentra paralela a una reja metálica.
- > Las juntas de la tubería están hechas con coples mecánicos.

Estudio modificado de la determinación de corriente: Se realizan en forma simultánea mediciones de corriente en dos puntos a lo largo de la línea. Se obtienen alrededor de 20 a 40 lecturas. Los pares correspondientes de lecturas se grafican como se muestra en la figura 2 . Si la línea recta formada en la gráfica tiene una pendiente de 45° y pasa a través del origen , entonces no existe ganancia o pérdida de corriente debido a corrientes vagabundas en la sección de tubería. Si la línea no pasa a través del origen, entonces existe una ganancia o pérdida estable de corriente. Finalmente, si los puntos no se ajustan a una línea recta, existe una fuente de corriente vagabunda afectando en uno de los puntos de medición, pero no al otro [89].

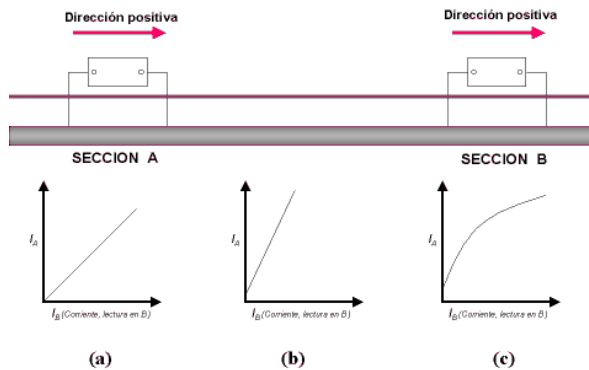


FIGURA 3.7. Esquema del arreglo para realizar las mediciones de corriente en dos puntos de la tubería; a).- Caso en el que no existe efecto de corriente vagabundas; b).- efecto estable de ganancia o pérdida de corriente; c).- Existe una fuente de corriente afectando a uno de los puntos de medición.

Estudio de Potenciales Superficiales Tubo / Suelo: El método más común de prueba en cuanto a interferencia consiste en medir los potenciales tubo / suelo de todas las estructuras ajenas a intervalos pequeños en toda el área de su proximidad. Si el potencial de cualquier estructura ajena cambia en la dirección positiva (+) al energizar la instalación de protección catódica, sin duda existe una condición de interferencia (Fig 3).

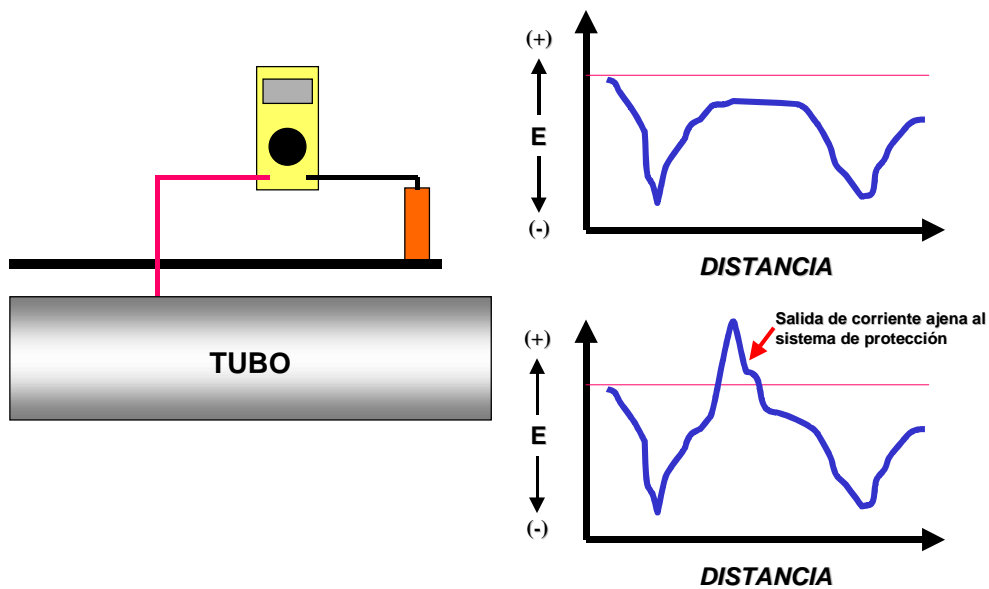


Figura 4.7. Esquema del arreglo para realizar las mediciones de potenciales tubo/suelo superficiales. En las gráficas se aprecia el efecto de la salida de corriente vagabunda en el perfil de potenciales tubo / suelo superficial a lo largo de una tubería.

Se seleccionó el tercer tipo de prueba, potenciales tubo / suelo, debido a las condiciones particulares que se presentan en el simulador, que son:

- Para el caso de *Estudio de potenciales superficiales laterales*, el principal problema que se presenta para la realización de este estudio es que, el electrodo que se coloca fuera de la estructura enterrada debe estar a una distancia conocida como tierra remota, esta condición no se presenta en los compartimentos del simulador ya que generalmente la distancia para una tierra remota es de 6 – 50 metros de la estructura enterrada. Aparte, debido a la geometría de contenedor del simulador de fugas, existe una superficie metálica paralela a la tubería, por lo que se presentaría el efecto mencionado en las limitaciones del método, uno de los electrodos laterales daría una lectura negativa mientras que el otro electrodo lateral, una lectura positiva. Este tipo de datos en tales circunstancias se deben desechar.
- Para el caso de *Estudio modificado de la determinación de corriente*, el problema en su utilización es la distancia de tubería utilizada como derivador de corriente, debido a las dimensiones del simulador de fugas y la tubería, la distancia de tubería a emplearse como derivador de corriente debe ser pequeña (aprox. 10 cm), esto aunado a los valores bajos de corriente de protección que se aplican y la baja resistencia eléctrica de la tubería, darían como resultado valores demasiado bajos de diferencia de potencial en cada uno de los puntos de medición, difíciles de medir con precisión con multímetros del tipo con que se cuentan para la realización de las pruebas.

La determinación del efecto del sensor sobre la protección catódica se obtiene mediante la medición de los potenciales tubo / suelo contra un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 , con lo cual se obtiene un mapa de los potenciales sobre la superficie del terreno. En base a este mapeo de los potenciales se busca encontrar zonas en las cuales la distribución de potenciales presente una distribución peculiar que sea indicativo de interferencia sobre el desempeño del sistema de PCCI al estar el sensor encendido, comparando lo anterior con el caso en el que el sensor este apagado. También se obtuvieron las curvas de polarización catódica en los casos de estar el sensor de fugas en operación y cuando esta fuera de servicio.



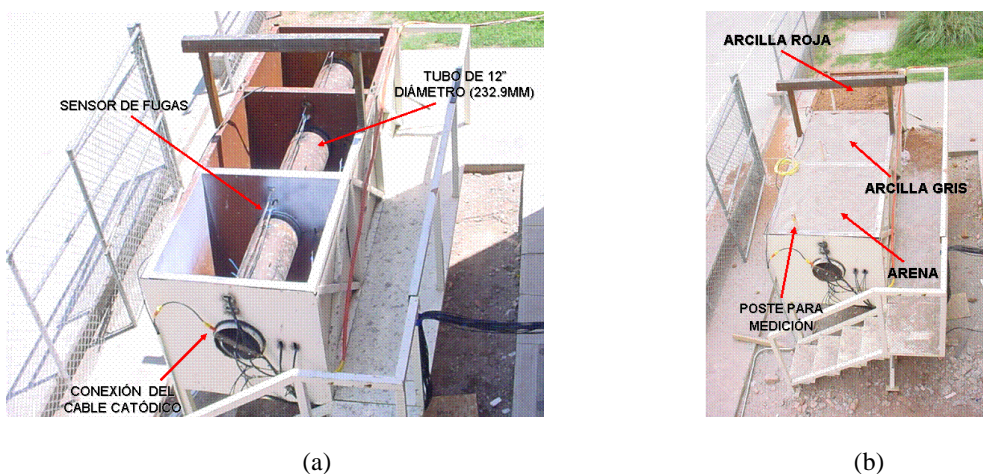
(a) (b)
Figura 5.7. (a). En esta fotografía se aprecia el sensor de fugas instalado en el simulador; (b). Vista general del simulador de fugas.

SIMULADOR DE FUGAS.

Este consiste en tres compartimentos, cada uno con una dimensión de 1 x 1 x 1 metros. A estos compartimentos los atraviesa un tubo de acero con un diámetro de 12" (232.9 mm) Cédula 20, la tubería se aisló eléctricamente del resto de la estructura mediante unas zapatas de polietileno colocadas en los puntos donde descansa la tubería sobre la estructura. Figuras 5.7 y 6.7.

EXPERIMENTACIÓN

La experimentación se llevó acabo en un simulador de fugas. El hidrocarburo empleado fue gasolina Magna Sin. Se instaló un de sensor de fugas a un costado del tubo en cada sección (aprox. a 10 cm del tubo).



(a) (b)
Figura 6.7 Simulador de fugas, en (a) compartimentos vacíos; (b) compartimentos llenos de sus respectivas tierras.

Electrolitos: Los medios en los cuales esta embebida la tubería en cada compartimento del simulador de fugas son tres diferentes tipos de tierra denominados Arena, Arcilla gris y Arcilla roja, las características de estos tipos de suelos se pueden observar en la tabla 1.4 del Capítulo 4. Estas características se determinaron en base a las normas ASTM G57-95a, ASTM D2216-98, ASTM C-188, ASTM E-694 y ASTM D4972-89. Además se obtuvo para estos tipos de tierras su perfil de resistividades en función de la humedad como se puede apreciar en la figura 7.7 y es interesante resaltar que después de 20 % de humedad en peso todas las tierras presentan una resistividad casi igual.

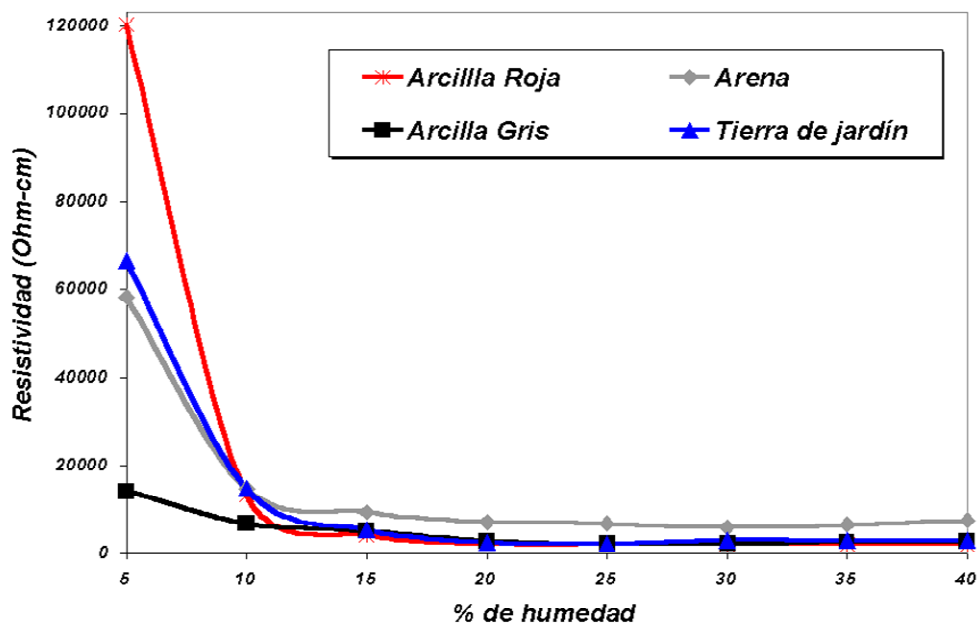


Figura 7.7. Resistividades de las tierras empleadas en función del porcentaje de humedad.

Mapeo de potenciales tubo / suelo. Las mediciones de potenciales tubo/suelo con respecto a un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 se tomaron con un multímetro de alta impedancia. El mapeo de los potenciales se realizó a una separación entre lecturas de 10 cm (figura 8.7).

La obtención de las curvas de polarización que describen la cinética del acero bajo tierra se muestra en el capítulo 4 de este trabajo.

El mapeo de los potenciales obtenidos durante el desarrollo experimental se muestra en. Se obtuvieron 100 lecturas de potencial en cada uno de los tipos de tierra estos datos se ingresaron en el programa de post proceso del MEFPROCAT-2D para elaborar los

contornos de isopotenciales, los valores que aparecen en el eje de las x y eje y son las coordenadas de posición en centímetros.

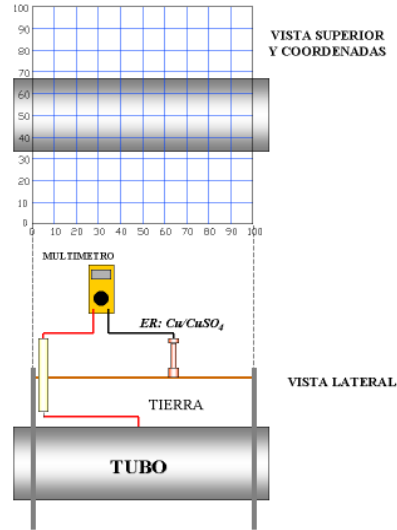


Figura 8.7. Arreglo para medición de potenciales T/S.

Tabla 9. Estados del sistema en cada mapa.

Mapa	Protección catódica	Censor de fugas	Potencial vs EPR*	Voltaje salida**	Evento
1	ON	OFF	-1.6	3.5	
6	ON	ON	-1.747	3.5	

*ERP: Electrodo de referencia permanente de Cu/CuSO₄ ; las lecturas están en volts.

** Voltaje salida: Es el voltaje medido en las terminales de salida del rectificador en volts.

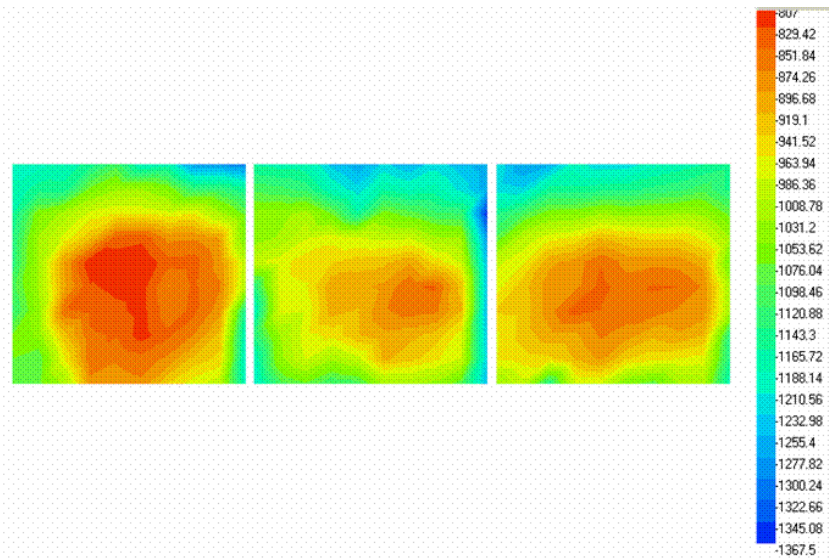


Figura 9.7 Mapa de distribución de potenciales sobre la superficie de cada compartimento.

SIMULACIÓN EN COMPUTADORA.

En base a lo anterior se procedió a simular en forma matemática este caso, en base al modelo propuesto en el capítulo II y I analogía entre transferencia de calor y conducción eléctrica descrita en el capítulo VI. Primero se utilizó ANSYS para simular el comportamiento. Para ello se consideró un tramo de tubería de acero, sin recubrimiento, con un diámetro de 0.23 m y una longitud de 1 m, la cual se encuentra enterrada a una profundidad de 0.5 m considerando que esta protegida catódicamente. Adyacente (0.1 m) a la tubería se tiene un sensor (diámetro 3/8 in= 0.0095 m) para detectar fugas a través del cual circula una corriente directa con una longitud de 1 m, figura 3. Este primer tratamiento se hace considerando una geometría que no es la del simulador de fugas de la sección anterior, sino que se considera como si estuviera protegida la tubería por un lecho anódico colocado a una distancia de tierra remota y únicamente se modela un tramo de tubería y un metro cúbico del medio. Posteriormente se tratará el modelo del sistema experimental empleando otro paquete computacional (FEMLAB), ya que debido a la naturaleza del problema no pudo simplificarse a un problema bidimensional, ni considerar la cinética de electrodo como lineal.

SIMULACIÓN EN ANSYS.

el paquete ANSYS hace uso del método de elementos finitos para resolver las ecuaciones gobernantes. Se utilizó la opción de análisis térmico, ya que existe una analogía entre las expresiones matemáticas que describen el comportamiento térmico de conducción de un sistema y el proceso de conducción eléctrica. La ecuación que describe tanto la distribución de temperaturas o potenciales en un conductor térmico o eléctrico homogéneos isotrópicos es la ecuación de Laplace [6,35,91].

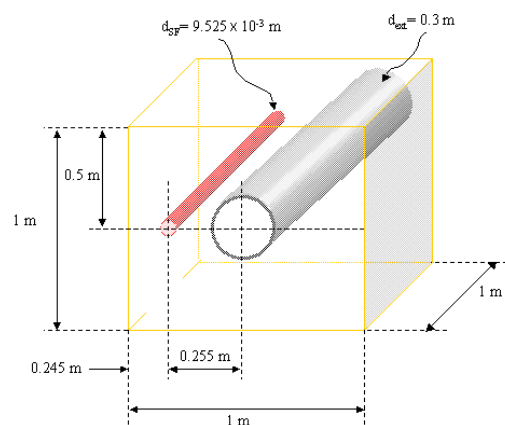


Figura 8.7. Geometría del modelo de tubería y sensor para la detección de fugas.

En base a lo anterior se puede simular mediante ANSYS/ MULTIPHYSICS problemas de corrosión, en el caso de la condición de frontera por convección se puede utilizar la siguiente expresión.

$$i = \frac{1}{\rho W} (P - P_{corr}) \quad (1.7)$$

El equivalente al coeficiente de película es $h=1/\rho W$, un pseudo-coeficiente de película, por nombrarlo de alguna forma, donde ρ es la resistividad del medio y W es el número o parámetro de Wagner. Dicho número es la razón de la resistencia cinética entre la resistencia ohmica. Es la razón de la pendiente de polarización (evaluada en el sobre potencial de interés) dividido por la longitud característica y la resistencia de la solución:

$$W = \left(\frac{\kappa}{L} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial i} \right) = \frac{R_p}{R_\Omega} \quad (2.7)$$

donde κ (ó $1/\rho$) es la conductividad de la solución ($\text{ohm}\cdot\text{m}$)⁻¹ y L es una longitud característica (m), o la dimensión de irregularidad. Se puede tomar la derivada parcial, $\partial E/\partial i$, de cualquier expresión analítica que describa la función entre E e I , u obtener una pendiente de polarización, R_p , de datos experimentales de P vs. I . Tal pendiente puede ser evaluada en la densidad de corriente promedio o en cualquier densidad aplicada. La derivada parcial tiene unidades de $\text{Ohm}\cdot\text{m}^2$ [84]. Las condiciones de frontera y propiedades de los materiales fueron las siguientes. Para la tubería se consideró una resistividad del acero de $1.7 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ [92] y la relación entre corriente y potencial en la interfase metal / electrolito obtenida en forma experimental, figura 9.7, fue:

$$i = \frac{1}{12.917} (E + 0.348) \quad (3.7)$$

Donde E es el potencial aplicado $E_{\text{corrA}} = -0.348 \text{ V}$ y $R_p = 12.917 \text{ } \Omega\cdot\text{m}^2$. A través del tubo circula una densidad de corriente de 4.2633 A/m^2 . Por el sensor circula una densidad de corriente de 1403.4 A/m^2 , esto equivaes a una intensidad de corriente de 0.1 A . Y se desprecian efecto de polarización en la superficie, Se consideró una resistividad del polímero que compone al sensor de $3.5628 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\cdot\text{m}$. El terreno o electrolito tiene una resistividad de $132.66 \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ (arcilla roja 10 %, tabla 1.4) y en una de las caras formadas por el cubo del medio se aplico una densidad de corriente uniforme ($3.884 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$), esto en base a considerar que el lecho anódico que protege la tubería se encuentra a una

distancia de tierra remota y que produce una distribución de densidad de corriente uniforme en las proximidad de la estructura a proteger, figura 10.7.

Se consideraron dos casos: el primero cuando el sensor para la detección de fugas se encuentra operando, esto es, cuando circula una corriente a través del mismo; y el segundo caso, cuando este sensor se encuentra apagado. En ambas situaciones la protección catódica sobre la tubería está activa. Con la finalidad de observar la variación de la distribución de potenciales y observar si se presentan zonas de entrada y salida de corriente en la tubería provenientes del sensor.

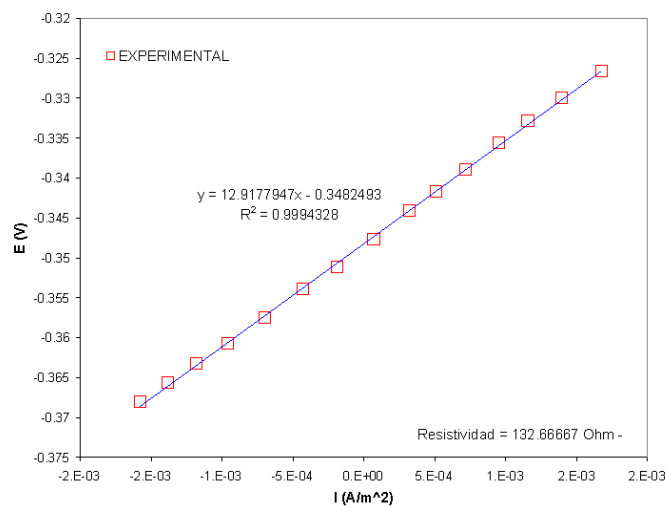


Figura 9.7. Relación entre potencial y corriente empleada como condición de frontera en la superficie de la tubería. (el potencial es con respecto al electrodo de estándar de calomel.) Esta curva se obtuvo en una arcilla con una humedad del 10 %.

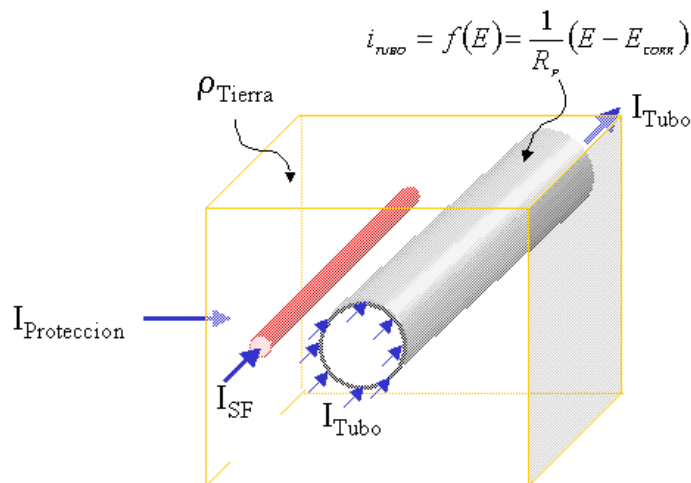


Figura 10.7. Condiciones de frontera aplicadas al modelo.

Con la finalidad de simplificar el modelo se considero el plano de simetría horizontal a la altura de la mitad de la tubería. Para el análisis por elemento finito se emplearon 76000 elementos cúbicos de 8 nodos, específicamente el elemento denominado por ANSYS como SOLID70, el cual tiene ocho nodos con un solo grado de libertad en cada nodo (temperatura). Las condiciones de frontera aplicadas se pueden observar en la figura 10.7

RESULTADOS.

Para el primer caso en el cual se tiene el sistema de protección catódica activo con una densidad de corriente de protección aplicada en una de las caras del cubo formado por el terreno [21,65,92] ,ver fig 10.7, y el sensor fuera de servicio. Se muestran la distribución de potenciales, figura 11.7, en el dominio del terreno, como se puede observar en esta figura, se tiene un potencial de -0.8 V vs ESC , y una polarización de -0.452 V, en la superficie de la tubería, con una distribución de corriente de tipo primario, las líneas de isotopotencial son paralelas a la superficie de la tubería; por lo tanto la tubería se encuentra protegida catódicamente al cumplirse , para este caso se muestra únicamente el efecto de la protección catódica sobre la superficie de la tubería.

Para el segundo caso, circula una corriente de 0.1 A a través del sensor de fugas y se continua aplicando una protección catódica sobre la tubería, representada por la corriente que circula a través de la tubería y la que entra en una de las paredes del cubo formado por el terreno, los resultados de la distribución de potenciales se pueden observar en la figura 7, y se aprecia en ellas una disminución de lo valores de protección, provocado por el campo eléctrico generado por la corriente que circula en el sensor de fugas. Hasta valores cercanos

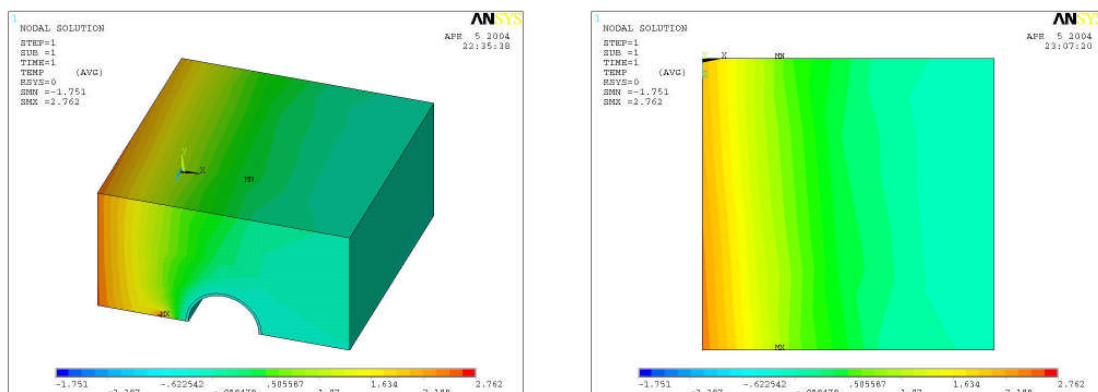


Figura 11.7. Distribución de potenciales (en volts vs ESC) en el modelo cuando se tiene el sensor de fugas apagado y la protección catódica activa. Izq. vista isométrica. Der. vista superior .

Al potencial de corrosión (-0.348 V). Este efecto se debe a que el sensor esta provocando una interferencia en el sistema de protección catódica y desvía la corriente proveniente del lecho anódico, y nuevamente la distribución de potenciales muestra una distribución de corriente de tipo primario, con valores de isopotencial paralelos a la superficie del metal.

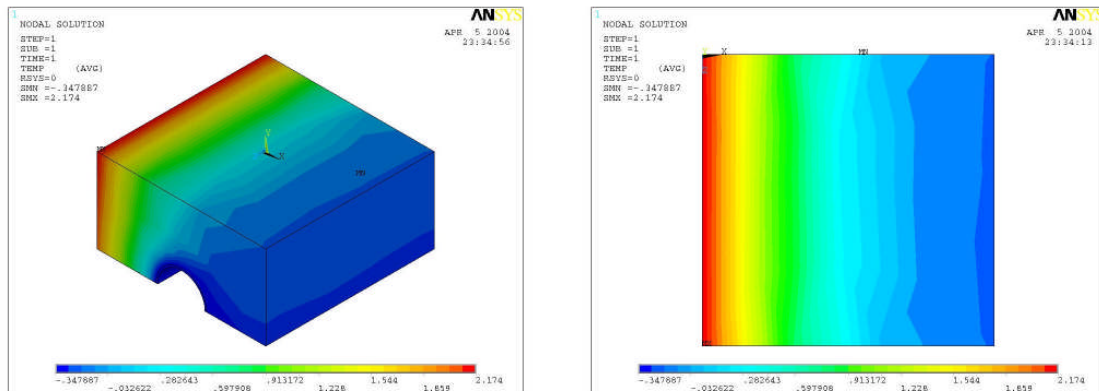


Figura 12.7. Distribución de potenciales (en volts vs ESC) en el modelo al estar el sensor de fugas encendido (1403.4 A/m^2) y la protección catódica activa.

La distribución de densidades de corriente se puede observar en la figura 8, para el caso del sensor encendido y se aprecia la entrada de corriente (color rojo) proveniente del sensor y sus salidas (color verde y azul) sobre la superficie de la tubería, como se menciono anteriormente en la zonas de entrada se tiene un incremento en la protección catódica y en las salidas una disminución de la misma, como se ve en la figura 6. El efecto observado en ambos casos de una distribución de corriente primaria se debe al hecho de que la relación entre la resistividad del electrolito y la R_p es menor a 1 ($R_p=12.9177 \text{ } \Omega\text{-m}^2$ y $\rho_T = 132.6667 \text{ } \Omega\text{-m}$, $W= 0.0974 \text{ m}$), y para valores del parámetro de Wagner <1 , la resistencia del medio domina y controla la distribución de corriente, por lo tanto depende de la resistividad del medio y la geometría del sistema [80,84].

Se puede resumir para este caso que aparece el efecto del sensor sobre la protección catódica disminuye los niveles de protección, esto se refleja en un desplazamiento a valores más positivos. Esto provocado por la entrada de corriente a al estructura proveniente de el sensor.

Si la resistencia del medio es menor que la resistencia del sensor parte de la corriente viajara por el suelo en vez de por el sensor y parte de esa corriente entrará en la tubería y en la zona donde salga es don de se presenta el problema de disminución de la protección, este efecto se puede apreciar en la figura 13.7.

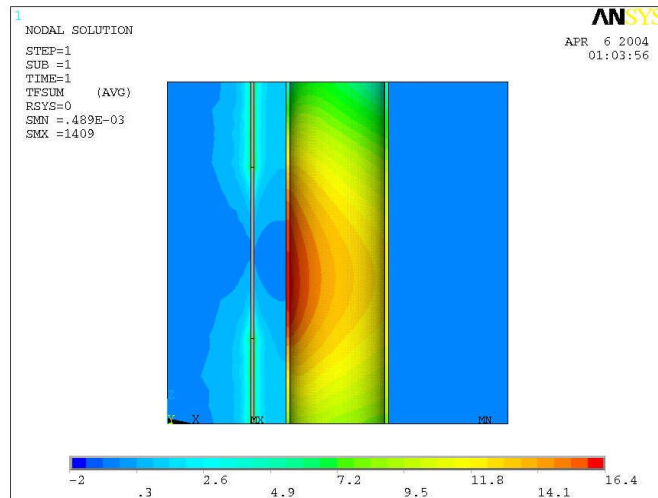


Figura 13.7. Distribución de densidades de corriente (A/m^2) en la parte inferior del modelo al estar el sensor de fugas encendido y la protección catódica activa.

SIMULACIÓN EN FEMLAB.

Se empleó este paquete debido a que era necesario imponer como condiciones de frontera una cinética de polarización no lineal en un sistema 3D. Específicamente en el simulador de fugas, ya que si se compara la distribución de potenciales experimentales con las obtenidas por ANSYS no tienen buena correspondencia, esto debido a que no se consideró el efecto de las paredes del contenedor las cuales son metálicas

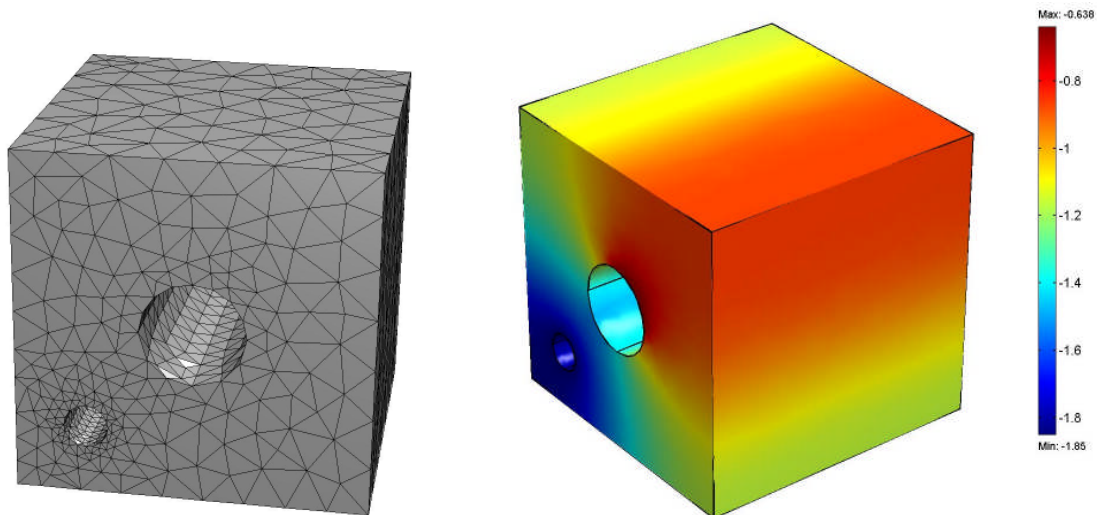


Figura 14.7. Mallado del modelo del compartimiento del simulador de fugas, del lado derecho se muestra la distribución de potenciales si las paredes del compartimiento estuvieran completamente aisladas.

Para comenzar se creó el modelo en elementos finitos (figura 14.7) y se aplicaron las condiciones de frontera (figura 10.7), la curva de polarización que se aplicó para este caso es la ecuación (4.7). Se seleccionó este caso por que, ya que se considera el más extremo, debido principalmente a la conductividad del medio.

$$i = e^{\left(\frac{P+0.047}{0.22}\right)} - e^{\left(\frac{P+0.633}{0.195}\right)} \quad (4.7)$$

Los parámetros de la expresión (4.7) corresponden a el tipo de tierra arcilla roja con un 10 % de humedad y una resistividad de 132.66667 Ohm-m. El potencial aplicado por el ánodo es de -1.6 V vs Cu/CUSO₄, este potencial se considera constante a en toda la superficie del ánodo de grafito. El sensor se representa mediante una línea por la cual circula una corriente eléctrica con un valor de 0.1 A. En analizaron dos situaciones para este caso cuando las paredes del contenedor son conductivas y cuando están aisladas.

RESULTADOS.

Cuando las paredes del contenedor están aisladas, la distribución de los potenciales se asemeja a las obtenidas con ANSYS (figura 14.7), pero con la principal diferencia de que el ánodo se encuentra ahora a unos cuantos centímetros del tubo y el efecto que produce no es simétrico sobre la distribución de potenciales.

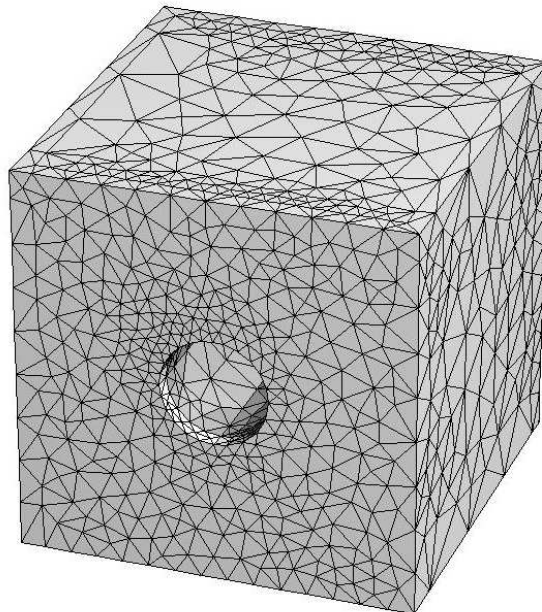


Figura 15.7 Mallado en 3D para el modelo con paredes metálicas.

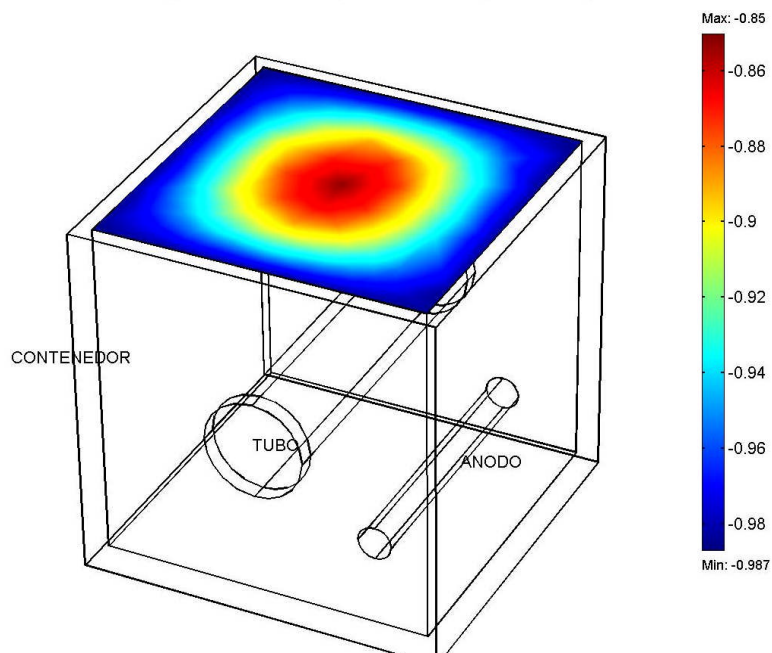


Figura 16.7 Distribución de potenciales sobre la superficie del terreno en el contenedor de arcilla roja, para una salida del rectificador de 3.5 V. No

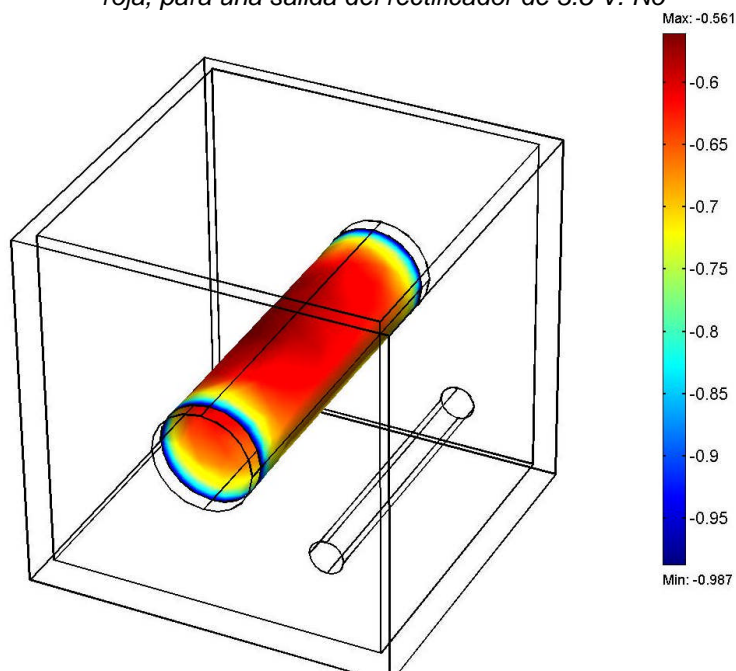


Figura 17.7 Distribución de potenciales sobre la superficie del tubo.

Al ser las paredes del contenedor conductoras, específicamente acero, resistividad $1.7 \times 10^{-8} \Omega\text{-m}$ [92], la distribución de potenciales se asemeja más a los datos experimentales, donde los valores de potencial más negativos se encuentran cerca de las paredes del contenedor (figuras 16.7 y 18.7), esto indica que en realidad el sistema de protección

catódica esta ejerciendo su efecto sobre todo el interior del contenedor, ya que la corriente, debido a una menor resistencia de las paredes circula a través de ellas.

En la figura 17.7 se puede observar un mayor nivel de protección cerca de las orillas del tubo, esto provocado por este mismo efecto, la corriente sale del electrodo de grafito y puede seguir varios caminos, uno de estos caminos sería de la parte media del electrodo de grafito en línea recta hacia el tubo; otro camino sería de la esquina del electrodo hacia la pared del contenedor, la resistencia del primer camino es mayor que la del segundo ya que existe una mayor distancia entre el grafito y el tubo por la parte media que por una de las esquinas. Así que el efecto que se produce es una sobre protección en las orillas del tubo cerca de las paredes; y en contra parte un nivel de protección bajo sobre la parte media del tubo.

Este efecto es mucho mayor que el provocado por el sensor para detección de fugas, y no se aprecia diferencia entre al estar este en operación o fuera de servicio.

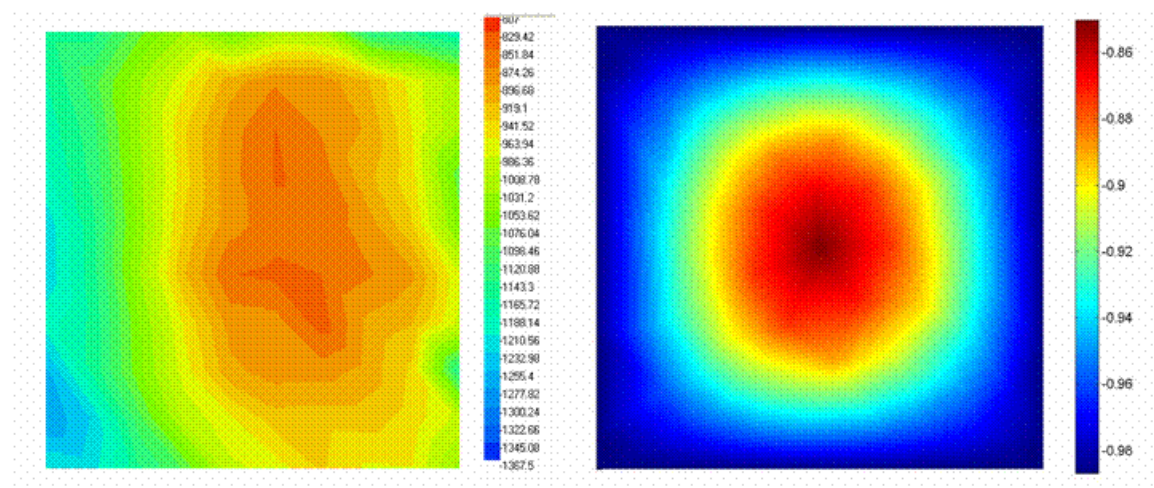


Figura 18.7 Comparación entre los datos experimentales de potenciales y los calculados por MEF. Reaprecia el efecto de las paredes conductoras al presentarse valores de potenciales más negativos cerca de estas.

CAPITULO VIII

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar modelos matemáticos de los sistemas de protección catódica por corriente impresa aplicados a tuberías de transporte bajo tierra. Con la finalidad de encontrar un método cuantitativo de predicción de la distribución de potencial y densidad de corriente sobre la superficie de la estructura protegida catódicamente.

Se desarrollo un modelo matemático basado en la ecuación de Laplace el cual describe como se comporta la distribución de los potenciales, con respecto a un electrodo de referencia, en un dominio determinado por condiciones de frontera de Dirichlet (potencial constante.), Neumann (Variable secundaria i) y Robin (ó mixta, Curva de polarización), donde esta última puede presentar varios tipos de formas funcionales (Capitulo II). Ya sea lineal o no lineal.

Este modelo se resuelve por métodos numéricos, y se analizaron los tres métodos más conocidos: Método de Diferencias Finitas (MDF), Método de Elementos Finitos (MEF) y El Método de Elementos de Contorno (MEC).

El MDF presenta la desventaja de ser no muy flexible para aplicarse a estructuras con geometrías complicadas (curvas), pero presenta la ventaja de una programación más sencilla que los otros dos métodos numéricos antes mencionados. Otro punto a su favor es que no requiere de una capacidad de memoria muy grande. Se desarrolló un programa (SIMPARGAL) en base al lenguaje de programación Visual Basic 6.0, pero limitado a geometrías del dominio rectangulares. La motivación de desarrollar este programa satisface dos aspectos: el primero, como aportación para la formación de recursos humanos al es ser utilizado con fines educativos y analizar los efectos de la polarización en pares galvánicos; y en segundo, la creación y desarrollo de aspectos de la programación en métodos numéricos previo al desarrollo e implementación del MEF y MEC.

En cuanto al MEF como método de solución del modelo abarco dos ramas. La primera analizar la factibilidad de utilizar paquetes computacionales comerciales de propósito general, como son ANSYS y FEMLAB.

La capacidad del paquete ANSYS en la solución del modelo matemático se logro a través de la opción de análisis térmico, en base a la analogía matemática presentada ene. Capítulo VI. Pero queda limitado a ser aplicado en problemas donde la cinética del cátodo sea de tipo lineal y los parámetros involucrados sea la resistividad del medio, el número de Wagner y el sobrepotencial, a esta región se le conoce como de bajo campo y en ella la ecuación de Stern–Geary es válida. También se puede aplicar en casos idealizados como lo que se abordan en el capítulo VI, del tanque enterrado y la tubería con y sin recubrimiento. Dentro de las ventajas que presenta ANSYS es su librería de elementos, dentro de los que se ajustan a este tipo de problemas se encuentran el PLANE77 y SOLID70 en 2D y 3D respectivamente, además cuenta con herramientas CAD que facilita la creación de la geometría del modelo.

En cuanto al FEMLAB a diferencia del ANSYS en su opción de análisis de conducción eléctrica se puede trabajar con condicione de frontera no lineales que relaciones el potencial con la corriente y describir la cinética de electrodo, cuenta con un modulo para Química el cual brinda algunos ejemplos enfocados simulación de celdas de combustible. Cuenta con excelentes herramientas para el Postproceso y visualización de los resultados, como se puede apreciar en el capítulo VII al ser analizado el efecto del sistema de detección de fugas. La principal desventaja de FEMLAB es que no cuenta con una librería de elementos tan extensa como ANSYS y aparte necesita estar instalado el programa MATLAB para poder ejecutarse.

El otro aspecto que se trato en el estudio del MEF consistió en desarrollar algoritmos y programas, el resultado fue la creación del programa MEFPROCAT-2D, el cual esta escrito en Visual Basic 6.0, el diagrama de de flujo general del programa se puede ver en el capítulo IV. Con este programa trataron algunos problemas de simulación de la literatura (el caso de los dos cilindros paralelos de longitud infinita donde las condiciones de frontera son constantes y el contenedor cilíndrico con condiciones de frontera lineales) y un problema experimental (tanque cuadrado) en el cual las cinética de polarización es no lineal. Para poder resolver los problemas con sistemas de ecuaciones no lineales emplea el método de Newton-Raphson y solo se aplica a las condiciones de frontera. Los problemas resueltos mediante el programa MEFPROTCAT-2D tuvieron un buen grado de

concordancia con sus soluciones analíticas, tal es el caso del par de cilindros paralelos de longitud infinita, y experimentales. EL MEFPROCAT-2D esta limitado a problemas bidimensionales, y con elementos triangulares de 3 nodos.

El MEF presenta una desventaja en cuanto a que requiere de una gran capacidad de memoria de computo para poderse aplicarse, esto debido a que es necesario Discretizar el dominio completo, ya sea en 2D o 3D, lo que acarrea la necesidad de almacenar toda la información de conectividad de los elementos, coordenadas nodales dentro del dominio. En cuanto al MEC También se desarrollo un programa en Visual Basic 6.0. Existen ciertas ventajas del MEC sobre el MEF, como es le hecho de que se requiere una menor capacidad de memoria de computo para almacenar las bases de datos necesarias para este método. Ya que únicamente se discretiza la frontera del dominio. Su implementación es un poco más compleja que en el caso del MEC.

Para el manejo de los datos de las curvas de polarización se desarrollo un programa llamado MODCUPOL, el cual ajusta los datos experimentales a una función que describe las reacciones electroquímicas más comunes en la superficie de una estructura de acero enterrada, el ajuste los hace en base al método de Gauss-Newton para encontrar los parámetro de la ecuación .Se muestran algunos ejemplos con diferentes tipos de tierra, en todos ellos e logro un buen grado de aproximación.

En cuanto a la simulación del efecto del sensor de fugas sobre la protección catódica, se pude concluir lo siguiente:

Se realizó un experimento para determinar el efecto sobre la protección catódica del cual se concluyo que no se presenta efecto alguno.

Con el empleo de situación numérica se logra determinar que para la geometría y condiciones empleadas en la experimentación se presentaba una interferencia provocada por las paredes del contador que esconde o atenúa el efecto del sensor.

Al realizar una simulación para un tramo de tubería suponiendo las encontradas en la realidad se pudo ver el efecto del sensor sobre la PC, el cual repercute en una disminución de los niveles de protección (valore de potencial las positivos al estar el sensor en operación).

CAPITULO IX

REFERENCIAS

- [1].- Investigación y Desarrollo, "*El desafío de los ductos*", suplemento de Ciencia y Tecnología del periódico La Jornada, México (2001).
<http://www.invdes.com.mx/antiores/Agosto2001/hm/ductos.html#arriba> .
- [2].- Boletín: Sistema Nacional de Ductos, columna vertebral del aparato de distribución de Pemex: RML, Sala de Prensa PEMEX, (12, 11, 2003).
<http://www.pemex.com/index.cfm/action/content/sectionID/8/catID/40/subcatID/1376/index.cfm?action=content§ionID=8&catID=40&subcatID=1376>
- [3].- Report: Gas explosion in Guadalajara, México; J.L. Cevallos; Pan American Health Organization; Washington, D.C, US; (1992);
<http://desastres.usac.edu.gt/documentos/pdf/spa/doc2310/doc2310.htm> .
- [4].- Simulation model design and execution, Building digital worlds. Fishwick P.A. Prentice Hall. E.U.A. (1995).
- [5].- Modelling materials processing. Sargat P., Shercliff H., Wood R. U. Cambridge. G.B. (1993).
- [6].- A review of the development of computational corrosion analysis for spatial corrosion modeling through its maturity in the mid-1980. Munn, R.S. Computer modeling in corrosion, ASTM STP 1154, R.S. Munn, Ed. American society for testing materials, Philadelphia, pp 215-228. (1992)
- [7].- Simulación de un Sistema de Protección Catódica por el Método de Diferencias Finitas; J. Amador, J. Genescá; Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM; Rev AFINIDAD 59(501), España, pp 530-541 (2002).
- [8].- NACE standard RP0169-2002 (1996) Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic.
- [9].- Peabody's Control Of Pipeline Corrosion. Capítulo 4; Beavers J.A., Garrity K. C. 2a edición. A.W. Peabody Editado por R. L. Bianchetti. NACE International. 2001. pp 49-64.
- [10].- Físicoquímica, Castellan G.W.; 2ª edición, Addison Wesley Longman; (1998), pp 809.

- [11].- Fisicoquímica, Castellan G.W.; 2ª edición, Addison Wesley Longman; (1998), pp 812.
- [12].- Electroquímica Moderna Vol. I; Bockris J.O'M, Reddy A.K.N.; Plenum, Nueva York, 1970, Trad. Esp. J. Beltran, Editorial Reverté; Barcelona (1980). pp 300.
- [13].- Electroquímica Moderna Vol. I; Bockris J.O'M, Reddy A.K.N.; Plenum, Nueva York, 1970, Trad. Esp. J. Beltran, Editorial Reverté; Barcelona (1980). pp 389.
- [14].- A Finite Element Method for Modeling Localized Corrosion Cells; Fu J.W., Chan S.; Westinghouse Research and Development Center, Pittsburgh PA; Corrosion (NACE) 40(10), pp 540-544 (1984).
- [15].- The electrochemistry of corrosion. Piron D.L.; 2ª impresión. Published by NACE. 1994.
- [16].- Electroquímica Moderna Vol. II; Bockris J.O'M, Reddy A.K.N.; Plenum, Nueva York, 1970, Trad. Esp. J. Beltran, Editorial Reverté; Barcelona (1980). pp 909.
- [17].- Cathodic protection; Morgan J.. 2ª. Edición. Published by NACE. (1993).
- [18].- Cathodic protection: theory and practice. Ashworth V. & Booker C.J.L. Published by Ellis Horwood Limited. England 1986. pp 21.
- [19].- Predicting the Time Dependence of Polarization on Cathodically Protected Steel in Seawater, K. Nisancioglu, Corrosion, 43 (1987), pp 100–111.
- [20].- Numerical Solution of Cathodic Protection Systems with Nonlinear Polarization Curves; W. Sun, K.M. Liu; Department of Mechanics, City University of Hong Kong; J. of the Electrochemical Society; 147(10), pp 3687-3690, (2000).
- [21].- Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 1- Theoretical Development; M.E. Orazem, J.M. Esteban, K.J. Kennelley, R.M. Degerstedt; Corrosion (NACE), 53(4), pp 264 – 272, (1997).
- [22].- The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition I: The General Problem and the Cases of Uniform Flow, Kasper C., Trans. Electrochem. Soc., Vol 77 (1940), pp 353.
- [23].- Numerical Modeling and Solution of Galvanic Corrosion Systems: Part I. Governing Differential Equation and Electrode Boundary Conditions; R. S. Munn, O.F. Devereux; Engineering Mechanics Division, U.S. Naval Underwater systems Center; Corrosion (NACE) 47(8), pp 612-618 (1991) .
- [24].- Earth Conduction Effects in transmission Systems, Sunde E.D., Capítulo 3, Van Nostrand, New York, 1949.

- [25].- Calculations of Resistance to Ground. Dwight H.B. Electrical Engineering, Vol. 55, 1936, pp 1319.
- [26].- The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition II: Point –Plane and Line-Plane Systems, Kasper C., Trans. Electrochem. Soc., Vol 77 (1940), pp 365.
- [27].- The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition III: Linear Polarization on Some Line-Plane Systems, Kasper C., Trans. Electrochem. Soc., Vol 78 (1940), pp 131.
- [28].- The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition IV: The Flow Between to Circular Cylinders, Kasper C., Trans. Electrochem. Soc., Vol 78 (1942), pp 147.
- [29].- The Theory of the Potential and the Technical Practice of Electrodeposition V: The Two Dimensional Rectangular Enclosure, Kasper C., Trans. Electrochem. Soc., Vol 82 (1942), pp 153.
- [30].- Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells. Wagner C., J. Electrochem. Soc. 98(3) (1951), pp 116.
- [31].- Current and Potential Distributions in Plating Corrosion Systems, Smyrl W.H. & Newmann J., J. Electrochem Soc., 123(1), (1976), pp 1423.
- [32].- Variational Methods for the Solution of Problems of Equilibrium and Vibration, Courant R., Bull. Am. Math. Soc., Vol. 49, (1943), pp 1-43.
- [33].- The Finite Element Method in Plane Stress Analysis, Clough R.W., j. Struct. Div., ASCE, Proc. 2d Conf. Electronic Computation, (1960), pp 345 – 378.
- [34].- The Finite Element Method in Structural And Continuum Mechanics, Zienkiewicz O.C. and Cheung Y.K., McGraw Hill, London (1967).
- [35].- Numerical Modeling and Solution of Galvanic Corrosion Systems: Part II: Finite Element Formulation and Descriptive Examples; R. S. Munn, O.F. Devereux; Engineering Mechanics Division, U.S. Naval Underwater systems Center; Corrosion (NACE) 47(8), pp 618-634 (1991).
- [36].- A Numerical Method for Conduction Heat Problems; Reiser M.J., Appl F.J. ; Journal of Heat Transfer, 96(8), pp 307, (1974).
- [37].- Cathodic Protection Design an Integral Equation Numerical Method; Fu W., Chow J.; Corrosion/82 paper No. 163, NACE, Houston (1982).
- [38].- Underlying Principles of the Boundary Element method, Capítulos 2 y 3; Cartwright D.J.; Bucknell Univ. USA,; WIT Press (2001); ISBN 1-85312-839-2.

- [39].- Programming the Boundary Element Method: An Introduction for Engineers; Beer G.; Ed .Wiley and Sons,Ltd; ISBN: 0.471-86333-5; England; (2001), pp 96-99
- [40].- FEM/BEM NOTES; Hunter P., Pullan A. Dept. of Engineering Science, Univ. of Auckland, New Zealand (2004), pp 58;
www.esc.auckland.ac.nz/teaching/Engsci450FC/FEModule/fembemnotes_2up.pdf
- [41].- Finite Element Analysis: Thoery and Application with ANSYS; Moaveni S. ; Prentice Hall . USA (1999), pp 198.
- [42].- Aprenda Visual Basic 6.0 como si estuviera en primero; García J, Rodríguez I. J., Brazales A.; Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Navarra, <http://www.tecnun.es/asignaturas/Informat1/AyudaInf/Index.htm>
- [43].- Métodos Numéricos para Ingenieros; Chapra S. C., Canale R.P., 3ª edición; McGraw Hill, (1999), pp 26.
- [44].- Finite Element Methods in CAD: Electrical and Magnetic Fields; Sabonnadiere J.C., Coulomb J.L. ; 1a Edición; Springer-Verlag New York inc.; ISBN 0-387-91293-2; (1987), pp 105.
- [45].- Métodos Numéricos para Ingenieros; Chapra S. C., Canale R.P., 3ª edición; McGraw Hill, (1999), pp 867.
- [46].- Numerical Methods for Partial Differential Equations; Ames W.F.; 3ª Edición; Academic Press Inc.; ISBN 0-12-056761-X; (1992), pp 355.
- [47].- Gmsh: página web para descargar el programa, en la fecha de elaboración de este trabajo (agosto 2004): <http://www.geuz.org/gmsh/#Download>
- [48].- Gmsh Reference Manual: The Documentation for Gmsh 1.46; Edition 1.12 (22 August 2003); <http://www.geuz.org/gmsh/doc/texinfo/gmsh.pdf>
- [49].- Applying the Boundary Element Method to Offshore Cathodic Protection Modeling P. Cicognani, F. Gasparoni, B. Mazza, T. Pastore; J. Electrochem Soc. 137(6) (1990), pp 1689-1695.
- [50].- Mathematical Modeling of Cathodic Protection Using the Boundary Element Method with a Nonlinear Polarization Curve J. F. Yan, S. N. R. Pakalapati, T. V. Nguyen, R. E. White, R. B. Griffin; J. Electrochem Soc. 139(7), (1992), pp 1932-1935.
- [51].- Optimal control of impressed cathodic protection systems in ship building; Sun W., Applied Mathematical Modelling 20(11), (1996), pp 823-828.
- [52].- Numerical Solution of Cathodic Protection Systems with Nonlinear Polarization Curves; W. Sun, K.M. Liu; Department of Mechanics, City University of Hong Kong; J. of the Electrochemical Society; 147(10), (2000). pp 3687-3690.

- [53].- Introducción al Estudio del Elemento Finito en Ingeniería; Chandrupatla T.R., Belegundu A.K.; 2ª Edición; Prentice Hall, México, (1999), pp 34.
- [54].- Introducción al Estudio del Elemento Finito en Ingeniería; Chandrupatla T.R., Belegundu A.K.; 2ª Edición; Prentice Hall, México, (1999), pp 446.
- [55].- Modelling Electron Transfer, Diffusional Effects, Passivation, and Ohmic Loss in Multireaction Polarization Curves.; O. F. Devereux, K.S. Yeum. ASTM STP 1154 Computer Modeling in Corrosion, R. Munn, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1992), pp 126 – 142.
- [56].- Métodos Numéricos para Ingenieros; Chapra S. C., Canale R.P., 3ª edición; McGraw Hill, (1999), pp 496.
- [57].- Underlying Principles of the Boundary Element method; Cartwright D.J.; Bucknell Univ. USA,; WIT Press (2001); ISBN 1-85312-839-2., pp 85.
- [58].- "Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 1- Theoretical Development; Orazem M.E., Esteban J.M., Kennelley K.J., Degerstedt R.M.; Corrosion (NACE) 53(4) (1997), pp 264- 272
- [59].- Cathodic Protection for Disks of Various Diameters; Xiao-zhe L.S., Newmann J.; Department of Chemical Engineering, Univ. of California, Berkeley; J. Electrochemical Soc. 148 (4) (2001). pp B157-B162.
- [60].- Microcomputer Based Corrosion Modeling Applied to Polarization Curves.;Trethewey K.R., Keenan J.S.; ASTM STP 1154 Computer Modeling in Corrosion, R. Munn, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1992), pp 113-125.
- [61].- ASTM D2216 –71 ,Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass" (1995).
- [62].- ASTM G57-95a, Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method". (1995).
- [63].- ASTM G5–94 (Reapproved 1999) Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements (1999).
- [64].- Métodos Numéricos para Ingenieros; Chapra S. C., Canale R.P., 3ª edición; McGraw Hill, (1999), pp 292.
- [65].- A Numerical Model for Cathodic Protection of Buried Pipes; Brichau F., Deconinck J. ; Corrosion (NACE) 50(1) (1994), pp 39- 49.
- [66].- Effect of Current Distribution on Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete; Feliu S., González J.A., Andrade C.; Corrosion (NACE) 51(1) (1995), pp 79- 86.

- [67].- Mathematical Characterization of Corrosion Currents in Local Electrolytic Cells; Gal-Or L., Raz Y., Yahalom J.; J. Electrochemical Soc. 120(5) 1973, pp 598.
- [68].- Current and Potential Distributions in Plating Corrosion Systems ; Smyrl W., Newmann J.; J. Electrochemical Soc. 123(1) 1976, pp 1423.
- [69].- Distribution of Potential and Current in Circular Corrosion Cells Having Unequal Polarization Parameters; E. McCafferty; Naval Research Laboratory, Washington D.C.; J. Electrochemical Soc. 124(12), (1977), pp 1869-1878.
- [70].- Contribution to the Theory of Cathodic Protection ; Wagner C., J. Electrochemical Soc., 99(1), (1952), pp 1.
- [71].- A Mathematical Model for a Galvanic Anode Cathodic Protection; Munn R.S.; (NACE)Corrosion/82 (paper 171); Materials Performance 21(8) (1982), pp 29- 35.
- [72].- The Effect of Protective Coatings on Galvanic Corrosion for Bolted Components; Yeung K.S.; Ford Motor Company; Boundary Element Technology XIV (BETECH 2001), Computational Mechanics Publications, Southampton (2001), pp 273-282. <http://www.beasy.com/images/pdf/publications/protectivecoatings.pdf> (agosto 2004).
- [73].- Mathematical Modeling on the Corrosion of Unprotected Structure due to Spray Current Resulting from cathodic Protection System; Kim Y.S., Jeong G.J., Sohn H.J.; Metals and Materials 5(1), (1999), pp 93-99.
- [74].- Simulación Numérica en Sistemas de Protección Catódica; Alonso B, Cámara A, Gavete L, Ruiz A; Univ. Politécnica de Madrid; pp 873-894.
- [75].- Solution of Nonlinear Polarization Boundary Conditions; Chisholm E., Gray L., Giles G.; Oak Ridge National Laboratory; Electronic Journal of Boundary Elements 1(3), (2003) pp. 418-438.
- [76].- Finite Element Analysis: Theory and Application with ANSYS; Moaveni S. ; Prentice Hall . USA (1999), pp 20.
- [77].- ANSYS Operations Guide Release 5.5; 4th Edition; (1998).
- [78].- Transferencia de Calor; Holman J.P.; 1^a edición, 9^a reimpresión;Ed. C.E.C.S.A.; 1998, pp 17.
- [79].- Scale Modeling for Corrosion Studies; Hack H.P.; Corrosion (NACE) 45(7) (1989), pp 601- 606
- [80].- Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering”, R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit; Editorial Marcel Dekker Inc. (2002). pp 189.
- [81].- Transferencia de Calor; Holman J.P.; 1^a edición, 9^a reimpresión;Ed. C.E.C.S.A.; 1998, pp 87.

- [82].- Solving Conductive Heat Transfer Problems with Electrical Analogue Shape Factors; Andrews R.V.; Chem. Eng. Prog. 51(2) (1955), pp 67.
- [83].- Introducción a la Ingeniería Electroquímica; Coeuret F., Reverté, España, (1992) pp 205-213.
- [84].- Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates; Scully J.R.; Corrosion (NACE) 56(2) (2000), pp 199- 218.
- [85].- Peabody's Control Of Pipeline Corrosion. Capítulo 4; Beavers J.A., Garrity K. C. 2a edición. A.W. Peabody Editado por R. L. Bianchetti. NACE International. 2001. pp 181.
- [86].- Influence of the blend viscosity and interface energies on the preferential location of CB and conductivity of BR/EPDM blends; Ibarra-Gómez, R., Márquez, A., Ramos-de-Valle, L.F., Rodríguez-Fernández, O.S., Rubber Chemistry and Technology, USA. (2002).
- [87].- Interferencias Por Corriente Continua En Estructuras Enterradas; Gomila Vinent A., WWI Guldager Electrolisis. Barcelona , España. (1989).
- [88].- NACE RP0169-96. Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems.
- [89].- Pipeline Corrosion And Cathodic Protection; Parker M.E. , Peattie E.G.; 3ª edición, Gulf Publishing Company. (1995), pp 105.
- [90].- Protección Catódica En Líneas De Conducción Terrestre: Sánchez B.; Subdirección de proyecto y construcción de obras. PEMEX. México. (1999)
- [91].- Computer Modeling Corrosion Using the Boundary Element Method; Adey, R.A. and Niku, S.M,(1992) ASTM STP 1154, R.S. Munn, Ed. ASTM, pp. 248-264.
- [92].- Numerical 3-D Simulation of a Cathodic Protection System; Purcar M., Bossche V., Bortels L., Deconinck J., Wesselius P. ; Corrosion, 59(11), (2003)1019-1028