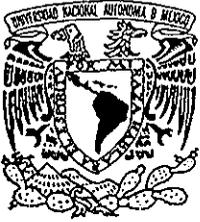


00574 4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

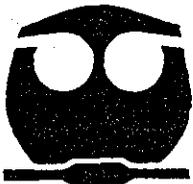
“APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE  
RUIDO ELECTROQUÍMICO EN  
ATMÓSFERAS SIMULADAS”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN METALURGIA  
P R E S E N T A :  
IQM. RUTH IRENE RAMÍREZ RODRÍGUEZ

ASESORES: Dr. ESTEBAN MIGUEL GARCÍA OCHOA  
Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

MEXICO, D. F.

2002



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

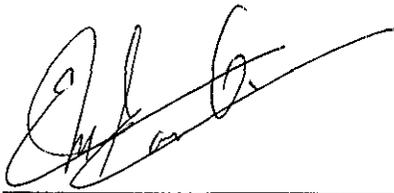
## Jurado Asignado:

**Presidente:** Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (IIE)  
**Vocal:** Dr. Juan Mendoza Flores (IMP)  
**Secretario:** Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)  
**Primer Suplente:** Dr. Tezozomoc Pérez López (UA Campeche)  
**Segundo Suplente:** Dr. Luis Salvador Hernández Hernández (UASLP)

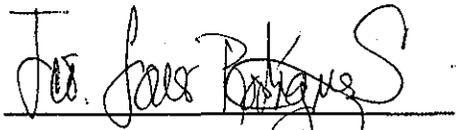
## Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química, Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión  
Ciudad Universitaria

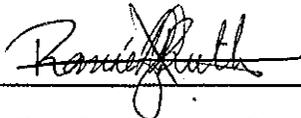
Instituto Mexicano del Petróleo  
Edificio Héctor Lara Sosa  
Laboratorio de Protección Ambiental  
Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152  
Col. San Bartolo Atepehuacan  
Del. Gustavo A. Madero



Dr. Esteban Miguel García Ochoa  
Asesor



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez  
Asesor



IQM. Ruth Irene Ramírez Rodríguez  
Sustentante

Este trabajo de tesis se realizó dentro del proyecto FIES - 98 - 01 - VI

De esta investigación se han realizado las siguientes comunicaciones científicas:

- ◆ R. Ramírez, V. Torres, E. García-Ochoa, F. Rodríguez, M. Hernández, J. Genesca, "Application of electrochemical noise technique in simulated marine atmospheres", Corrosion 2001 NACE, paper No 01481, Houston Tx.
- ◆ V. Torres, R. Ramírez, F. Rodríguez, M. Hernández, J. Genesca, "Aplicación de la técnica de ruido electroquímico en atmósferas marítimas simuladas", XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro, Qro 22 al 26 de mayo del 2001.
- ◆ R. Ramírez, E. García, V. Torres, J. Genesca, F. Rodríguez, "Application of electrochemical noise technique to simulated industrial atmospheres", Corrosion 2002 NACE, paper No. 658, Granada Esp.
- ◆ R. Ramírez, V. Torres, E. García-Ochoa, F. Rodríguez, M. Hernández, J. Genesca, "A comparison of electrochemical noise and wire-on-screw technique in simulated marine atmospheres", *Corrosion*, 58, (9) 756-760 (2002)

*Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su paciencia, por su apoyo, por creer y esperar lo mejor de mí.*

*Al Dr. Esteban García Ochoa por su confianza y apoyo en la elaboración de esta tesis.*

*Al Dr. Joan Genescá Llongueras por su ayuda y sus valiosos consejos.*

*Al Ing. Martín Luna, a Rosy Cruz Leyva y al Sr. Perdomo por su apoyo, por su ayuda y por hacer de la estancia en el laboratorio una experiencia que siempre recordaré con mucho cariño.*

*A Vianey Torres por ser una excelente compañera de trabajo y por su paciencia y compañía en los viajes.*

*A Marco Antonio Talavera por ser el genio detrás de la computadora, por tu valiosa ayuda y por ser un gran amigo.*

*A todos aquellos que me acompañaron durante el proceso de la elaboración de este trabajo, que se interesaron en él y me animaron a terminarlo, gracias porque sin ustedes no estaría escribiendo estas líneas ahora.*

**GRACIAS DE TODO CORAZÓN**

*Ruth Irene*

Cuando una persona  
realmente desea algo,  
el Universo entero  
conspira para que  
realice sus sueños.

Así sucede si  
aprendemos a escuchar  
la voz del corazón y  
comprendemos aquel  
lenguaje que trasciende  
las palabras, el que  
muestra aquello que los  
ojos no pueden ver.

Maktub                    —dijo  
simplemente el viejo  
Mercader de Cristales.

Paulo Coelho  
"El Alquímista"

# ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	III
Introducción	V
1 Antecedentes	8
1.1 Corrosión Atmosférica	8
1.2 Técnica de Alambre sobre Tornillo	9
1.3 Técnicas Electroquímicas	14
1.3.1 Ruido Electroquímico	17
1.3.1.1 Bases Teóricas de los Procesos de Generación de Ruido	18
1.3.1.2 Fuentes de Ruido	20
1.3.1.3 Medición del Ruido Electroquímico	21

---

1.3.1.4 Interpretación de los Datos de Ruido Electroquímico	23
1.3.1.4.1 Análisis de las Series de Tiempo	25
1.3.1.4.2 Métodos Estadísticos	26
1.3.1.4.3 Otros Métodos	38
1.3.1.5 Relación entre el Ruido en corriente y el Ruido en Potencial	40
1.3.1.6 Aplicaciones de la Técnica de Ruido Electroquímico en Corrosión Uniforme	42
1.3.1.7 Aplicaciones de la Técnica de Ruido Electroquímico para detectar Corrosión Localizada	45
2 Procedimiento Experimental	48
2.1 Técnicas Experimentales	48
2.2 Materiales	50
2.3 Electrolitos	51
2.4 Especímenes de Prueba	52
2.5 Parámetros de las Pruebas	57
3 Resultados Experimentales y Discusión	60
3.1 Atmósferas con Cloruros	60
3.2 Atmósferas con Sulfatos	71
4 Conclusiones	83
Referencias	85
Apéndice	88

---

## RESUMEN

El método tradicional para evaluar la corrosión atmosférica ha sido la técnica de pérdida de peso aplicada a placas metálicas expuestas o a probetas del tipo "alambre sobre tornillo", esta técnica ha permitido elaborar mapas de corrosión atmosférica, a través de los cuales es posible tener un amplio conocimiento de los niveles de corrosividad que se presentan en determinadas zonas y esta información es muy valiosa para el diseño y la construcción de las obras de ingeniería, además de ayudar a estimar la repercusión económica de la contaminación atmosférica en los costos de la corrosión.

Desafortunadamente, el tiempo en el cual se obtienen resultados confiables con este tipo de técnica es largo, el más corto es de tres meses, por lo que ha surgido la necesidad de emplear otro tipo de técnicas con las que se puedan obtener resultados similares a los que ofrecen las anteriores pero con mayor rapidez y, si es posible, que brinden mayor información acerca de cómo se lleva a cabo el proceso de la corrosión.

---

Es por esta razón que en el presente trabajo de tesis se realizaron ensayos de ruido electroquímico y pruebas de alambre sobre tornillo con el fin de comparar los resultados obtenidos por ambas técnicas y analizar la posibilidad de emplear la primera para la evaluación de la corrosión atmosférica.

La experimentación se llevó a cabo en atmósferas artificiales creadas en una cámara de niebla salina, unas contenían cloruros y otras sulfatos, con objeto de simular atmósferas marinas e industriales. Para el ensayo de alambre sobre tornillo se emplearon los pares aluminio/hierro y aluminio/cobre, y para la prueba de ruido electroquímico se construyeron monitores electroquímicos de corrosión atmosférica alternando placas de acero al carbón y de teflón.

A través de un análisis estadístico de los datos obtenidos por ruido electroquímico se obtuvieron los parámetros de resistencia de ruido, índice de localización y la corriente cuadrática media, encontrando que el parámetro de resistencia de ruido da información equivalente a la obtenida a través de la técnica de alambre sobre tornillo, pero en un tiempo menor. El índice de localización indica el tipo de ataque que se presenta mientras que la corriente cuadrática media da información sobre la estabilidad de la película.

Por lo tanto, es posible afirmar que la técnica de ruido electroquímico tiene gran futuro en el seguimiento y la evaluación de la corrosión atmosférica, ya que proporciona la información que brindan los métodos tradicionales en tiempos cortos, puede revelar el tipo de ataque que se presenta así como dar seguimiento a la estabilidad de la película y además es una prueba no destructiva que no requiere de una instrumentación compleja para llevarse a cabo.

## ABSTRACT

The traditional way to evaluate atmospheric corrosion has been the weight loss technique applied to exposed metallic foils other to "wire/screw" specimens type, this technique has enable to the elaboration of corrosion maps, through which it's possible to have a wide knowledge of the corrosivity levels observed in particular zones and this information is useful to the design and the construction; besides of helping to estimate the economical damages related to the atmospheric corrosion

Unfortunately, this technique require very long periods of time. For this reason, new methods must be developed to replace the classical gravimetric procedures in the fight against atmospheric corrosion and if these new methods provide information about the corrosion mechanisms, it would be great.

In this work, electrochemical noise results are presented, compared to those obtained by the "wire/screw" method in order to analyze the possibility of use the electrochemical noise in the evaluation of atmospheric corrosion

Potential and current noise data have been collected for mild steel electrochemical atmospheric corrosion monitors which were exposed to chloride containing atmospheres and sulfate containing atmospheres created in a salt fog chamber. Al/Cu and Al/Fe "wire/screw" specimens were also exposed to the same atmospheres.

Through a statistical analysis of noise data noise resistance, localization index and current root mean square parameters were calculated and good agreement was observed between the noise resistance and the information obtained by the "wire/screw" method. The electrochemical noise technique's advantages are: the results are obtained within a shorter period of time and they may indicate besides the corrosion rate, the type of the attack presented and the film stability.

Hence, it's possible to say that electrochemical noise has great future in the monitoring and the evaluation of atmospheric corrosion since the advantages above mentioned and in addition it's a non-destructive test that doesn't require a complex instrumentation in order to do it

## INTRODUCCIÓN

La corrosión atmosférica resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Los factores determinantes en el proceso de corrosión atmosférica son de tipo climático o meteorológico, como la humedad y el tiempo de humectación, y de tipo químico, como son los contaminantes. Otros factores que influyen en menor grado en el proceso son las condiciones de exposición, la composición del metal y las propiedades de la capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica.

La corrosión de los materiales como consecuencia de la agresividad atmosférica es uno de los graves problemas causados por los avances de la tecnología debido a su gran importancia económica ya que para sacar el máximo provecho de los metales, es necesario transformarlos aplicando enormes cantidades de energía y el proceso de corrosión está gobernado por una tendencia natural y espontánea del metal a reaccionar con el medio ambiente y, de esta manera, regresar a su estado oxidado que es en el cual se encuentra en la naturaleza; como resultado de este proceso se deterioran las propiedades que le fueron impartidas al metal, como por ejemplo sus propiedades mecánicas, creando con

esto la necesidad de tener métodos que permitan controlar el problema, detectarlo a tiempo y proponer caminos para prolongar la vida útil de los materiales, así como para seleccionar el material idóneo de acuerdo al uso que se le dará y al medio en el que se encontrará expuesto, reflejándose estas acciones en un importante ahorro económico.

La técnica de alambre sobre tornillo se ha empleado tradicionalmente para realizar estudios de corrosión atmosférica, ya que es un método que brinda resultados en tres meses, lo cual es un período de tiempo corto comparado con las otras técnicas gravimétricas que también se emplean; sin embargo, continua existiendo la necesidad de contar con técnicas que permitan obtener resultados en tiempos más cortos y, si es posible, que cuenten con la ventaja de que además brinden otro tipo de información, como los mecanismos de corrosión presentes, y que sean no destructivas para que permitan el seguimiento del proceso en una estructura metálica que se encuentre en uso.

Una técnica que parece cumplir con estos requisitos es la de ruido electroquímico, y en los últimos años ha tomado una importancia relevante debida a sus numerosas ventajas, ya que ha sido utilizada exitosamente para dar seguimiento al fenómeno de la corrosión en situaciones donde no es posible aplicar otras técnicas electroquímicas.

Por todo lo anterior, en este trabajo de tesis se hicieron pruebas de ruido electroquímico en monitores electroquímicos de corrosión atmosférica (MECA) construidos con placas de acero expuestas en atmósferas que contenían cloruros y en atmósferas con sulfatos, ya que ambos elementos se encuentran presentes en atmósferas marinas e industriales, respectivamente. Esta información se comparó con datos obtenidos con probetas de alambre sobre tornillo expuestas también a ambos tipos de atmósferas.

---

En el Capítulo 1 se describe en qué consisten los métodos utilizados, cómo surgieron y su aplicación en estudios relacionados con la corrosión atmosférica. El Capítulo 2 contiene los pormenores de la experimentación: los materiales utilizados, los tipos de atmósferas, el diseño de los MECA así como los parámetros de cada una de las técnicas. En el Capítulo 3 se reportan los resultados obtenidos y se hace un análisis de los mismos. Finalmente, en el Capítulo 4 se encuentran las conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo. También se incluye un apéndice que contiene el manual de operación de la cámara de niebla salina Atlas SF-500, la cual se utilizó para crear las atmósferas artificiales empleadas en la experimentación.

## **ANTECEDENTES**

### **1.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA**

Atacar el problema de la corrosión atmosférica es complejo ya que en el proceso intervienen un gran número de variables, entre las cuales, el tiempo de humectación de la superficie metálica, el grado de contaminación de la atmósfera, el tipo de metal y el tiempo que permanece expuesto son las más importantes. La importancia de tener clasificadas a las atmósferas típicas de cada país o región según su nivel de corrosividad radica en que esta información es muy valiosa para seleccionar los materiales o recubrimientos óptimos que permitan reducir los daños ocasionados por la corrosión atmosférica.

Anteriormente se realizaban ensayos con probetas metálicas planas expuestas al menos un año, cuyo inconveniente es el tiempo tan largo que se requiere para obtener datos de corrosión confiables y reproducibles.

Existen también ensayos de laboratorio en atmósferas simuladas que, en general, no brindan información confiable cuando se compara con la obtenida por los ensayos naturales, es decir, la información obtenida no se puede extrapolar a la realidad con un alto nivel de confiabilidad, pues muchas veces el mecanismo de corrosión se ve modificado. Es por esto que se tiene la necesidad de recurrir a un ensayo que sea rápido, confiable y reproducible, pero que a su vez conserve la información real del proceso corrosivo que se lleva a cabo en los ensayos naturales o clásicos.

## **1.2 TÉCNICA DE ALAMBRE SOBRE TORNILLO**

Para evaluar la corrosión atmosférica se ha empleado la técnica de alambre sobre tornillo, a la cual también se le ha denominado "CLIMAT" (iniciales de "Classification of Industrial and Marine Atmospheres"). Esta es una técnica rápida ya que generalmente se obtienen resultados en tres meses, que registra la pérdida de peso que sufre el alambre que se encuentra enrollado sobre un tornillo que suele tener comportamiento catódico con respecto al alambre, el cual se comporta como ánodo; en algunas ocasiones se emplean también tornillos de plástico para evitar el par galvánico, como se describirá después. Las muestras se exponen al aire libre en lugares que no estén resguardados de los agentes atmosféricos que puedan afectar la corrosividad <sup>1</sup>

Esta técnica se empleó por primera vez en Estados Unidos por Bell Telephone Laboratories para estudiar el comportamiento galvánico de diferentes uniones bimetálicas en la atmósfera. Posteriormente, la compañía Alcan International Limited desarrolló esta técnica utilizando

alambre de aluminio sobre tornillos de otros metales, sobre todo hierro y cobre, para evaluar la resistencia a la corrosión atmosférica del aluminio<sup>1</sup>.

Como ya se ha mencionado, la técnica de alambre sobre tornillo es una valiosa herramienta que tiene una elevada sensibilidad y es relativamente rápida. La elevada sensibilidad es resultado de la combinación de la corrosión general de la superficie del alambre expuesta a la atmósfera, la que se presenta en los espacios existentes entre el alambre y el tornillo y la generada por el par galvánico entre los dos metales.

De acuerdo con Flores y Palma<sup>1</sup>, la técnica de alambre sobre tornillo ha demostrado ser un método rápido y eficaz para evaluar la corrosión galvánica entre dos metales en la atmósfera y para determinar el grado de corrosividad atmosférica, contando con las siguientes ventajas: el ensayo es poco costoso y de fácil ejecución; las muestras son suficientemente pequeñas para enviarlas por correo a cualquier parte del mundo; el dispositivo favorece la acumulación de líquidos corrosivos en los resquicios acelerando la corrosión; en la muestra no galvánica el alambre ofrece una alta relación superficie/peso comparado con los ensayos convencionales mediante probetas planas; el tiempo usual de exposición (3 meses) permite conocer la corrosividad en cada estación del año; en los estudios de corrosión galvánica este dispositivo presenta, sobre las muestras planas, la ventaja de que toda la superficie de ambos metales está en estrecha proximidad y al mismo tiempo las superficies están más expuestas a la acción de la atmósfera.

Calderón y Arroyave<sup>2</sup> realizaron una evaluación del comportamiento de las probetas de alambre sobre tornillo en una cámara de inmersión-emersión buscando las posibilidades de combinación de ambas técnicas, es decir,

analizaron la posibilidad de evaluar las atmósferas artificiales creadas en la cámara de inmersión-emersión por medio de la técnica de alambre sobre tornillo. Emplearon probetas de alambre de aluminio, tanto en espiral soportada en barra de nylon, como enrollado en tornillo de acero y de cobre, concluyendo que debe transcurrir cierto tiempo para que se establezca la acción galvánica en las probetas de alambre sobre tornillo; que la evolución de los potenciales después de ese tiempo inicial, es aproximadamente igual para los dos pares, por lo que la mayor pérdida de peso obtenida en el par Al-Cu, se debe explicar con argumentos cinéticos ofrecidos por las curvas de polarización; y que el principal producto de corrosión es la bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), de mayor cristalinidad en la disolución de cloruros que en la de sulfatos y con morfologías bastante influenciadas por el medio.

El empleo de la técnica de alambre sobre tornillo se ha generalizado para evaluar la resistencia de materiales metálicos en microclimas específicos, localización de fuentes de contaminación, levantamiento de mapas de corrosividad atmosférica en pequeñas y amplias zonas geográficas, la predicción del comportamiento de cables conductores de aluminio reforzados con acero en localidades costeras y el diseño y especificación de materiales y recubrimientos protectores de estructuras metálicas en lugares donde no se disponía de información previa sobre la corrosividad atmosférica. Con el propósito de que los resultados obtenidos sean comparables, se han estandarizado las dimensiones y los materiales usados en las probetas de alambre sobre tornillo.

Los resultados que se obtienen en la prueba de alambre sobre tornillo se pueden expresar a través del Índice de Corrosividad Atmosférica (I C A), que es la pérdida de peso, expresada en tanto por ciento, que experimenta

---

el alambre después de tres meses de exposición; por el Índice de Corrosividad Marina (I.C.M.), que es la pérdida de peso, expresada en tanto por ciento, que experimenta el alambre de aluminio cuando se expone el par Al-Fe durante tres meses en una atmósfera marina; o bien, por el Índice de Corrosividad Industrial (I.C.I.), que se determina utilizando el par Al-Cu.

Doyle y Godard<sup>3</sup>, después de una amplia y extensa investigación, clasificaron arbitrariamente las atmósferas industriales y marinas en cinco niveles de corrosividad de acuerdo con los índices I.C.I. e I.C.M., respectivamente (Tablas 1.2.1 y 1.2.2)

I.C.I.	Clasificación	Significado
0 - 1	Despreciable	Areas rurales y suburbanas
>1 - 2	Moderada	Areas urbanas
>2 - 4	Moderadamente severa	Areas urbano-industriales
>4 - 7	Severa	Areas industriales
>7	Muy severa	Areas muy industriales

Tabla 1.2.1 - Clasificación de los niveles de corrosividad industrial basada en datos CLIMAT (I.C.I) en localidades interiores <sup>3</sup>.

I.C.M.	Clasificación	Significado
0 - 2	Despreciable	Area habitable
> 2 - 5	Moderada	Zona costera
> 5 - 10	Moderadamente severa	Zona costera y expuesta
>10 - 20	Severa	Zona muy expuesta
>20	Muy severa	Zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena

Tabla 1.2.2- Clasificación de los niveles de corrosividad marina basada en datos CLIMAT (I.C.M.) <sup>3</sup>.

Morcillo y Feliu<sup>4</sup> aplicaron la técnica "alambre sobre tornillo" como herramienta en los estudios de corrosión atmosférica y analizaron la viabilidad del empleo de este método para calibrar estaciones de ensayos de corrosión atmosférica. En sus resultados, reportan que el funcionamiento del par galvánico depende, entre otros factores, de la atmósfera donde se encuentre expuesto; como ejemplo hacen énfasis en que la corrosión galvánica del par Al-Fe alcanza un valor muy notorio cuando se expone en una atmósfera marina y cuando la contaminación salina disminuye, decrece notablemente la corrosión, de tal modo que cuando no hay presencia de cloruros, la probeta Al-Fe presenta una corrosión galvánica despreciable. En su trabajo, emplearon también alambre de zinc formando par con tornillos de acero y cobre encontrando que el comportamiento galvánico del zinc es completamente opuesto al presentado por el aluminio, ya que en las atmósferas donde el par Al-Fe presenta velocidades de corrosión galvánica inferiores al par Al-Cu, con el zinc tiende a suceder lo contrario, y viceversa; de tal modo que parecería que el par Zn-Cu fuera el más sensible a las atmósferas marinas. Con respecto al empleo de alambres de acero, reportan que exhiben velocidades de corrosión galvánica relativamente bajas a pesar de que presentan altas corrosiones globales, efecto que mencionan es posible se deba a la inestabilidad del acero y la consiguiente formación de productos de corrosión en los resquicios tornillo-alambre que dificultan el proceso galvánico, al aumentar la resistencia óhmica en el electrolito e impiden el movimiento a las especies reaccionantes.

Debido a la gran cantidad de variables que intervienen en el proceso de corrosión atmosférica y a que varias de ellas, como el tiempo de humectación de la superficie y el nivel de contaminación atmosférica, no suelen ser factores constantes sino que varían de uno a otro período del

año, Morcillo y Feliu<sup>4</sup> recomiendan realizar ensayos "alambre sobre tornillo" de tres meses de duración durante las cuatro estaciones del año con el doble propósito de contar con información acerca del período del año en que se intensifica la corrosividad de la atmósfera, y además, conocer mejor la corrosividad de una atmósfera en particular. En ocasiones, dentro de una misma estación y para un mismo período de exposición, se presentan variaciones en los datos correspondientes a una misma combinación, por lo que sugieren realizar el ensayo por triplicado.

Genesca y Rodríguez<sup>5</sup> emplearon la técnica de alambre sobre tornillo para clasificar la agresividad de una determinada atmósfera con relación a su nivel de corrosividad, encontrando que la atmósfera de Ciudad Universitaria, ubicada en el suroeste de la Ciudad de México, se puede calificar como de agresividad media a baja (rural), cuando por su situación geográfica se había supuesto que era de naturaleza urbana. Además del ensayo de alambre sobre tornillo, emplearon la relación entre la corrosión del acero y la del zinc, la estimación fundamentada en la velocidad de corrosión de probetas metálicas planas de hierro, zinc, aluminio y cobre después de un año de exposición, así como la predicción basada en los datos climatológicos y de contaminación, encontrando una excelente concordancia entre todas las técnicas.

### **1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS<sup>6</sup>**

Las técnicas electroquímicas tienen un amplio campo de aplicación, pero su empleo en la Corrosión y en la electrodeposición de metales tiende a centrar su interés en conocer los fenómenos que ocurren en la intercara

---

metal-solución, por ejemplo, la velocidad de las reacciones en la superficie, la naturaleza de las películas que se forman o la morfología de la superficie. Las variables fundamentales son el potencial y la corriente, debido a que el potencial a través de la intercara puede cambiarse y registrar la corriente o viceversa. A partir de estos dos parámetros, se intenta deducir todo lo que se puede acerca de lo que está pasando en la intercara.

Cuando un metal se encuentra sumergido en una solución, muestra una tendencia a reaccionar, ya sea que los átomos del metal se disuelvan como cationes o que los cationes existentes en la solución se depositen en él. Como resultado de estas reacciones, el metal tenderá a acumular carga negativa o positiva. La acumulación de esta carga en el metal cambiará su potencial de manera que se inhiba la reacción generando la carga hasta que el potencial alcance un valor al cual las velocidades de las dos reacciones son iguales y opuestas. Este valor de potencial se conoce como el potencial de equilibrio, y es el potencial que el metal adoptará en la solución en ausencia de cualquier otra reacción

Es importante notar que cuando una pieza de metal se coloca en una solución y se encuentra en el potencial de equilibrio, esto no significa que las velocidades de disolución del metal y de precipitación sean cero; sino que las velocidades de ambas reacciones son iguales. Debido a que las reacciones electroquímicas involucran invariablemente una transferencia de carga, se puede definir dichas velocidades en términos de carga por unidad de área por unidad de tiempo o densidad de corriente. Cuando las reacciones de disolución del metal y de depósito están en equilibrio, se le conoce a las velocidades (iguales y opuestas) de cada una de las dos reacciones como la densidad de corriente de intercambio.

En procesos de corrosión es posible que existan otras reacciones catódicas, siendo las más importantes la reducción de oxígeno disuelto a iones hidroxilo y la reducción de iones de hidrógeno o moléculas de agua a gas hidrógeno. El balance entre una u otra de estas reacciones y la reacción de disolución del metal da como resultado una velocidad de reacción determinada por la densidad de corriente de corrosión.

Una de las aplicaciones principales de los métodos electroquímicos en el estudio de la corrosión es la estimación de la magnitud de la densidad de corriente de corrosión. Las técnicas electroquímicas también se emplean en el estudio de los mecanismos involucrados en los procesos de corrosión.

Con el propósito de investigar los valores de los varios parámetros que controlan la reacción electroquímica, con frecuencia es necesario perturbar el sistema de alguna manera. Existe una amplia variedad de técnicas electroquímicas que se han desarrollado para estudiar las reacciones que ocurren en las superficies metálicas, pero básicamente se pueden clasificar todos los ensayos posibles en una de tres clases generales:

#### **MEDICIONES SIN PERTURBAR EL SISTEMA.**

Este grupo incorpora todas las mediciones que se hacen sin una perturbación externa del sistema. Incluye el seguimiento del potencial y de la corriente con respecto al tiempo y las mediciones de ruido electroquímico. Estas técnicas son muy atractivas debido a que cualquier información que son capaces de proporcionar está realmente relacionada al sistema bajo estudio, con pocas posibilidades de que exista información artificial debida a la técnica de medición.

**MEDICIONES CON PERTURBACIONES LINEALES.**

Este grupo incluye todas las técnicas que se designan y analizan sobre la suposición de que el sistema electroquímico puede tratarse como una combinación de elementos lineales de un circuito (por ejemplo, resistores, capacitores, etc. ) Esto es casi invariablemente una aproximación a la realidad, pero si además se trabaja restringiendo a pequeños cambios en el potencial (del orden de 10 mV o menos), se obtiene una razonable aproximación al comportamiento lineal. Se puede demostrar que todas las técnicas lineales brindan información acerca de las características básicas del sistema electroquímico, aunque algunos métodos brindan una información más detallada que otros. Ejemplos de técnicas lineales incluyen medición de la resistencia de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y algunas técnicas de pequeña amplitud transitoria.<sup>6</sup>

**MEDICIONES CON PERTURBACIONES NO LINEALES.**

La diferencia entre estas técnicas y las técnicas lineales es que en las técnicas no lineales no se asume que el sistema electroquímico responde de manera lineal. Usualmente esto implica que se utilizan perturbaciones de gran amplitud. Ejemplos típicos de técnicas no lineales incluyen la medición de curvas de polarización, métodos de gran amplitud transitoria y técnicas de análisis armónico.<sup>6</sup>

**1.3.1 RUIDO ELECTROQUÍMICO<sup>6,7</sup>**

Ruido electroquímico es un término general para designar las fluctuaciones en la corriente o en el potencial que ocurren conforme un proceso electroquímico se lleva a cabo. El ruido en potencial se refiere a

---

las fluctuaciones en el potencial electroquímico de un electrodo con relación a un electrodo de referencia, mientras que el ruido en corriente es la fluctuación en una corriente medida entre dos electrodos nominalmente idénticos. El uso de las mediciones de ruido electroquímico tiene ventajas significativas: al realizar las mediciones no se perturba externamente al sistema, y por esto puede aplicarse a estructuras reales; los instrumentos necesarios para hacer las mediciones son simples, particularmente con las técnicas modernas que emplean computadoras para la adquisición de datos; y los procesos de corrosión localizada que pueden ser difíciles de monitorear con otras técnicas tienden a dar señales de ruido electroquímico con características marcadas

### **1.3.1.1 BASES TEORICAS DE LOS PROCESOS DE GENERACION DE RUIDO**

El punto de partida del desarrollo de una teoría de ruido electroquímico es un análisis teórico del ruido asociado con un pulso de carga breve ocurrido al azar, siendo la ocurrencia de cada evento independiente de cualquier otro. Esto se conoce como un *proceso de Poisson*,<sup>6</sup> y el ejemplo más simple es el flujo de corriente eléctrica, en cuyo caso cada evento es el paso de un electrón individual a través del circuito de medición.

Si se define el ruido en corriente,  $I_n$ , como la corriente instantánea menos la corriente promedio, se puede demostrar que el ruido en corriente está dado por lo expresado en la Ecuación 1 3.1.1.1

$$\overline{I_n^2} = 2eIb \quad (1.3.1.1.1)$$

donde  $\overline{I_n^2}$  = ruido en corriente promedio al cuadrado

$e$  = carga del electrón

$I$  = flujo promedio de corriente

$b$  = ancho de la banda de medición

El resultado de este proceso se conoce como "shot noise", y se refiere al mínimo ruido en corriente inevitable asociado con el flujo de corriente.

Considerando una reacción electroquímica y teniendo en cuenta que el proceso de disolución se puede tratar como una serie de eventos breves, se puede emplear un análisis similar para predecir el ruido en corriente:

$$\overline{I_n^2} = 2qIb \quad (1.3.1.1.2)$$

donde  $q$  = carga en cada evento de disolución

Si el evento de disolución tiene una duración significativa, el ruido en altas frecuencias (donde el periodo se vuelve menor que la duración del evento) caerá debido a las reacciones individuales, es decir,  $q$  será la carga del electrón multiplicada por el número de electrones involucrados en la reacción). La pendiente del espectro de potencia entre los límites de alta y baja frecuencia será función de la forma de los transitorios de corriente asociados con los eventos individuales, aunque la pendiente solamente se podrá distinguir claramente si  $q$  corresponde a un gran número de electrones.

Es de notar que este análisis está basado en la suposición de que el ruido es producido por la reacción electroquímica que ocurre como explosiones discretas de carga, lo cual no siempre ocurre de esta manera <sup>6</sup>

### **1.3.1.2 FUENTES DE RUIDO**

#### **CORROSIÓN UNIFORME**

Se podría esperar que la corrosión uniforme estuviera libre de ruido con átomos abandonando a velocidad uniforme la superficie metálica. Sin embargo, incluso un proceso perfectamente homogéneo presentará algunas fluctuaciones en la velocidad, semejantes a los movimientos brownianos. Más aún, existen varios mecanismos por los cuales se puede esperar que un proceso de disolución uniforme ocurrirá como una serie de explosiones. Para los procesos de disolución uniforme se considera que el valor de  $q$  corresponderá a la carga liberada por  $10^2$  a  $10^6$  átomos.<sup>6</sup>

#### **CORROSIÓN POR PICADURAS**

Con frecuencia se encuentra que el proceso de iniciación de una picadura da lugar a una nucleación y propagación metaestable de la picadura, dando lugar a transitorios de corriente que pueden tener una duración del orden de 1 segundo e involucrar una carga del orden de  $10^{-6}$  C (correspondiente a  $10^{12}$  átomos aproximadamente).<sup>6</sup> Por consiguiente el ruido asociado a la corrosión por picaduras es mucho mayor que el que se presenta para la corrosión general.

### **FLUCTUACIONES EN EL TRANSPORTE DE MASA**

Las fluctuaciones en el espesor de la capa límite para un proceso de transporte de masa darán lugar a fluctuaciones en la corriente. Esto se observará con mayor intensidad en condiciones turbulentas, aunque aún en condiciones consideradas como laminares se espera que ocurran algunas fluctuaciones. No está claro que esta fuente de ruido se pueda analizar como un proceso de Poisson y se requiere mayor profundización para entender las relaciones esperadas entre el ruido medido y los procesos que se presentan <sup>6</sup>

### **NUCLEACIÓN, CRECIMIENTO Y DESPRENDIMIENTO DE BURBUJAS**

Cuando la generación de hidrógeno es la reacción catódica predominante, el crecimiento y desprendimiento de burbujas de hidrógeno dará lugar a fluctuaciones en el flujo de corriente. Esta fuente de ruido no se comporta de acuerdo al tratamiento discutido anteriormente.

## **1.3.1.3 MEDICIÓN DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO**

### **CONFIGURACIONES DE LA CELDA PARA MEDICIONES DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

Existen dos enfoques relacionados pero indudablemente diferentes para medir el ruido electroquímico:

- ★ El ruido en potencial de una muestra individual puede monitorearse con relación a un electrodo de referencia de bajo ruido.
- ★ El ruido en corriente se puede medir entre un par de electrodos idénticos. Una medición similar también puede hacerse en un electrodo individual controlando su potencial con relación a un electrodo de referencia de bajo ruido.

También es posible combinar ambas técnicas midiendo el ruido en corriente entre dos electrodos idénticos mientras que al mismo tiempo se mide el ruido en potencial de los electrodos acoplados con relación a un electrodo de referencia de bajo ruido o a un tercer electrodo idéntico. Expresado de otra manera, para permitir la medición del ruido en corriente y del ruido en potencial, se utilizan dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia, de este modo se registra la corriente entre los electrodos de trabajo y el potencial entre uno de los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia. Debido a que se asume un amperímetro ideal (uno que mida la corriente sin caída de potencial), los dos electrodos de trabajo utilizados para medir la corriente se comportan como un electrodo individual con un área dos veces mayor, aún cuando se está conectado solamente a uno de ellos (Ver Figura 1.3.1.3.1).

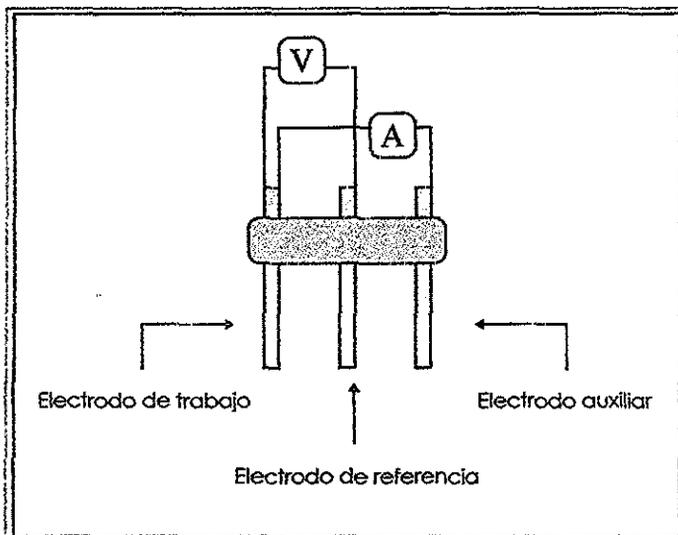


Figura 1.3.1.3.1 Esquema del método de medición simultánea de ruido en corriente y en potencial.

Esta técnica ofrece posibilidades interesantes en el análisis de los datos obtenidos, y es probablemente la mejor técnica para el monitoreo de la corrosión. Al registro de corriente o potencial contra el tiempo se conoce como series de tiempo.

La mayor parte del ruido generado electroquímicamente se presenta a frecuencias bajas (del orden de 1 Hz y menores)<sup>6</sup> y los procedimientos de medición no presentan grandes dificultades, excepto cuando es necesario medir señales de muy baja amplitud.

Como una investigación preliminar de la naturaleza del ruido electroquímico a partir de un sistema en específico, el método más simple es registrar la corriente o el potencial con un registrador X-t. Sin embargo, se tiene una resolución limitada y es casi imposible realizar un procesamiento posterior de los datos, como el análisis espectral. Para muchos sistemas la velocidad de conversión ofrecida por los multímetros digitales convencionales es suficiente. Además, éstos brindan un rechazo muy bueno al ruido, particularmente para ruido en frecuencias principales (debido a que los voltímetros integran el potencial de entrada sobre dos o más ciclos principales). Los datos pueden transferirse del voltímetro a una computadora para ser registrados usando una salida serial.

### **1.3.1.4 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

A pesar de que en general es aceptado que el ruido electroquímico contiene información útil acerca de los procesos electroquímicos, no existe un consenso sobre el mejor método para extraer la información. Esto se debe

---

a que el mejor método varía de acuerdo con el tipo de proceso bajo estudio, aunque también es un área donde se requiere mayor desarrollo.

Los transitorios que se observan en las series de potencial contra tiempo contienen información acerca del proceso de corrosión, pero se debe tener cuidado al utilizar muchos de los análisis estadísticos que asumen que las propiedades son constantes durante todo el proceso, ya que este no es el caso cuando se presentan transitorios y es cuestión de definición cuando un transitorio en potencial puede tratarse como ruido electroquímico. Las fluctuaciones a corto plazo en corriente y en potencial generalmente se reconocen como verdadero ruido electroquímico, pero aún aquí se debe aceptar que las propiedades del ruido cambiarán conforme se forma la capa de productos de corrosión.

En el análisis de los circuitos eléctricos y sus equivalentes electroquímicos es conveniente examinar varios dominios, que son puntos de vista equivalentes de la misma información, de este modo se obtiene más información del sistema electroquímico.

Entre los métodos que se utilizan hasta el momento, se destaca el análisis visual de las gráficas de potencial y corriente vs. tiempo, el análisis de los transitorios, y el análisis estadístico. Este tipo de análisis se realizan en el dominio del tiempo, es decir, se consideran las fluctuaciones del potencial instantáneo o de la corriente como una función del tiempo. Es la manera usual en la que se registran las señales y es probablemente la forma más natural de analizar los datos.

### 1.3.1.4.1 ANÁLISIS DE LAS SERIES DE TIEMPO

El acercamiento más simple al análisis de los datos, y probablemente uno de los que más información aporta, consiste en examinar las series de tiempo para encontrar las características propias de los tipos particulares de corrosión.

Para entender cómo surgen los transitorios es útil determinar cuál es el parámetro controlante, la corriente o el potencial. En la mayoría de los casos se encuentra que la corriente es el parámetro controlante y que el potencial simplemente es la respuesta del resto de la muestra a las corrientes de corrosión locales. Por lo tanto, la corrosión por picaduras está asociada con transitorios en corriente que ocurren conforme las picaduras nucleas, se propagan y mueren.<sup>7</sup> Para acero al carbón, los transitorios de corriente presentan un ascenso relativamente rápido, seguido por un descenso más lento conforme la picadura se repasiva. La corriente de la picadura se consume en gran parte por la capacitancia de la película pasiva, provocando que el potencial caiga en el período del transitorio de corriente y después aumente lentamente conforme la película pasiva se recarga como resultado de la reacción catódica

Si se observan aisladamente los transitorios es posible obtener información acerca del proceso de picado. El área bajo un transitorio en un registro de tiempo de ruido electroquímico en corriente indica la carga involucrada en el transitorio y, por consecuencia, el volumen de la picadura formada. Análisis más completos pueden examinar las estadísticas del nacimiento, crecimiento y muerte de los eventos transitorios.<sup>7</sup>

También se sabe que los procesos de picaduras dan lugar a oscilaciones regulares, aunque dichas oscilaciones están más relacionadas a procesos de corrosión por “crevice” o de corrosión por fatiga, en este último caso, la frecuencia del ciclo corresponde con la frecuencia del ciclo de fatiga mecánica.

Los cambios a largo plazo en el potencial también pueden asociarse con los principios de corrosión localizada.<sup>7</sup> Por lo tanto, el inicio de la corrosión por crevice usualmente provocará que el potencial caiga, conforme el crevice activo obligue a que el potencial del cátodo disminuya.<sup>7</sup> Esto es un ejemplo de un registro de tiempo que en el pasado sería interpretado en términos de los cambios en el potencial de corrosión con respecto al tiempo. Así queda la interpretación más obvia y sirve para recordar que no se deben olvidar los antiguos acercamientos en los esfuerzos que se realizan para obtener la mejor información de las series electroquímicas de tiempo.

La observación de los transitorios individuales en las series de tiempo también son útiles si se pueden relacionar con otros eventos que también están asociados con el proceso de corrosión. Por ejemplo, la correlación entre los transitorios electroquímicos con las emisiones acústicas durante el crecimiento de las grietas por corrosión bajo esfuerzo ha contribuido al estudio de los mecanismos de crecimiento de las grietas, y puede ser valioso en el monitoreo de la fractura por corrosión bajo esfuerzo.<sup>7</sup>

### **1.3.1.4.2 MÉTODOS ESTADÍSTICOS**

Los métodos estadísticos más sencillos consideran a las series de tiempo como una colección de potenciales individuales o corrientes individuales (o

---

en términos estadísticos como una muestra tomada a partir de una población de todos los valores que ocurrirían en un intervalo infinito de tiempo) e ignoran la relación entre un valor y el siguiente. Sobre estas bases, las series de tiempo se definen por su distribución de valores, usualmente expresados como una función acumulativa de probabilidad o, de manera equivalente, como una función densa de probabilidad. Es raro ver en un gráfico la distribución real de una señal de ruido electroquímico, y en su lugar, se tiende a usar parámetros estadísticos que describen las propiedades de la distribución.

A continuación se presenta una indicación del significado físico de estos parámetros estadísticos y de la información contenida dentro de los mismos

### **MEDIA**

La media o promedio puede calcularse como el promedio de todos los valores en la serie de tiempo. También puede estimarse aplicando un filtro de bajo paso y midiendo el potencial en corriente directa <sup>7</sup>. Sin embargo, esto es difícil en la práctica para las frecuencias muy bajas que son de interés para mediciones de ruido electroquímico.

La media del potencial es el potencial de corrosión promedio y se puede interpretar de modo convencional. Generalmente esto no se considera como parte de una medida de ruido electroquímico, aunque forma parte de algunos parámetros utilizados en los ensayos de corrosión localizada. Las fluctuaciones en la media en el largo período pueden relacionarse directamente con los cambios que se presentan en el proceso de corrosión.

$$\overline{X}_n = 1/n \sum_{i=1}^n X_i \quad (1.3.1.4.2.1)$$

Usualmente se espera que la media de corriente sea cero cuando se está midiendo la corriente entre dos electrodos nominalmente idénticos. Sin embargo, en la práctica esto sucede rara vez debido a las pequeñas diferencias en la corrosión de los dos electrodos. Cuando se prueban electrodos que no son similares, entonces ya no se espera que la media de corriente sea cero, y por lo tanto la media puede proporcionar información más útil.

### VARIANZA

La varianza es una medida de la potencia promedio en corriente alterna en la señal. Se debe notar que la varianza de una señal depende del intervalo de frecuencias incluidas en la señal, de esta manera la varianza no es una descripción con una definición única de una señal de ruido electroquímico. La varianza tiene unidades de  $V^2$  o  $A^2$ , y frecuentemente se le refiere como la potencia del ruido <sup>7</sup>

$$S = 1/n \sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X}_n)^2 \quad (1.3.1.4.2.2)$$

En términos generales es razonable esperar que la varianza de la corriente aumente conforme la velocidad del proceso de corrosión aumenta y conforme la corrosión se vuelve más localizada.<sup>7</sup> En contraste, la varianza del potencial se espera que disminuya conforme la velocidad del proceso de

corrosión aumenta, pero que aumente conforme la corrosión se vuelve más localizada. Estos resultados pueden demostrarse formalmente para ciertas clases de ruido usando el análisis de "shot-noise", pero se espera que sean generalmente válidos para la mayoría de los tipos de corrosión.

### DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza y el cálculo e interpretación son esencialmente equivalentes a los de la varianza. La desviación estándar es ligeramente más intuitiva que la varianza y está relacionada con el ancho del intervalo en el que están contenidos los valores registrados de potencial y de corriente en un registro de tiempo.

$$\sigma = (S)^{1/2} \quad (1.3.1.4.2.3)$$

### RAIZ CUADRÁTICA MEDIA (rms)

El valor de rms (por sus siglas en inglés Root Mean Square) es la raíz cuadrada del valor promedio de los cuadrados del potencial o de la corriente (sin restarles la media). En términos prácticos es una medida de la potencia disponible en la señal, incluyendo el efecto de cualquier corriente directa o media del potencial o de la corriente <sup>7</sup>

$$r m s = \left( 1/n \sum_{i=1}^n X_i^2 \right)^{1/2} \quad (1.3.1.4.2.4)$$

La rms, la varianza y la media están relacionadas y no es necesario medir las tres.

$$r m s = \sqrt{X_n^2 + S} \quad (1.3.1.4.2.5)$$

**SESGO**

El sesgo es una medida de la simetría de la distribución. Es un valor que no tiene dimensión. Un valor de cero implica que la distribución es simétrica alrededor de la media, un valor positivo implica que la distribución está inclinada en dirección positiva, y un valor negativo implica que está inclinada en la dirección negativa. (Ver Figura 1.3.1.4.2.1)

$$\text{Sesgo} = 1/n \sum_{i=1}^n \left\{ \left[ (X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n \right] / \sqrt{X_i - X_n} \right\}^3 \quad (1.3.1.4.2.6)$$

Un registro de tiempo que consiste de transitorios en una sola dirección típicamente estará altamente sesgado, y esto puede ser una medida útil para detectar dichos transitorios asociados con picaduras metaestables. Es claro que si se mide el ruido en corriente entre dos electrodos idénticos, es posible que los transitorios sean unidireccionales (en el caso en el que sólo uno de los electrodos esté activo), o bidireccionales (si ambos electrodos están activos), y en este caso el sesgo será un indicador bastante impredecible.

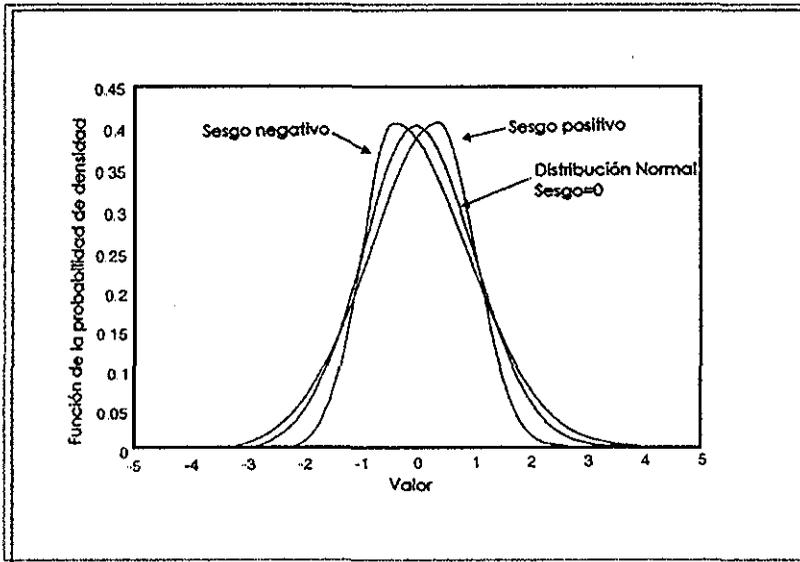


Figura 1 3 1 4 2.1 Sesgo de una distribución.

El valor del sesgo calculado a partir de una muestra tiene una incertidumbre relativamente grande. Para muestras tomadas a partir de una distribución normal, en la cual el valor esperado del sesgo es cero, la desviación estándar esperada del sesgo medido tendrá un valor aproximado de  $\sqrt{6/N}$  (donde  $N$  es el número de puntos en el registro de tiempo). Entonces para un registro de tiempo de 1024 puntos no se debe considerar que los valores del sesgo tienen una diferencia considerable a no ser que difieran por más de tres desviaciones estándar o de  $\sim 0.23$ .<sup>7</sup>

## KURTOSIS

La kurtosis es una medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. De la misma manera que el sesgo, la kurtosis no tiene dimensión. Un valor de cero implica que la distribución tiene una

forma similar a la de la distribución normal (aunque esto no prueba que la distribución es una distribución normal). Un valor positivo implica que se tiene una distribución más espigada, mientras que un valor negativo implica que se tiene una distribución más aplanada. (Ver Figura 1.3.1.4.2.2)

$$Kurtosis = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \left[ (X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n \right] / \sqrt{X_i - X_n} \right\}^4 - 3 \quad (1.3.1.4.2.7)$$

La kurtosis tiene una desviación estándar aproximadamente dos veces mayor que la del sesgo (es decir,  $\sqrt{(24/N)}$ ), de manera que se requiere que las diferencias sean grandes (del orden de 0.5 para un registro de tiempo de 1024 puntos) antes de poder considerarlas significativas.

Así como se tiene una incertidumbre estadística inherente en los valores del sesgo y de la kurtosis, también habrá problemas significativos introducidos por los efectos de caídas a largo plazo del potencial. La corriente también puede caer, pero su extensión usualmente es menos significativa que la del potencial.

A pesar de estas limitaciones, el sesgo y la kurtosis y otras mediciones estadísticas de alto orden, tales como el espectro doble, parecen ofrecer interesantes posibilidades para extraer información acerca de la corrosión localizada a partir de las señales de ruido electroquímico.<sup>7</sup>

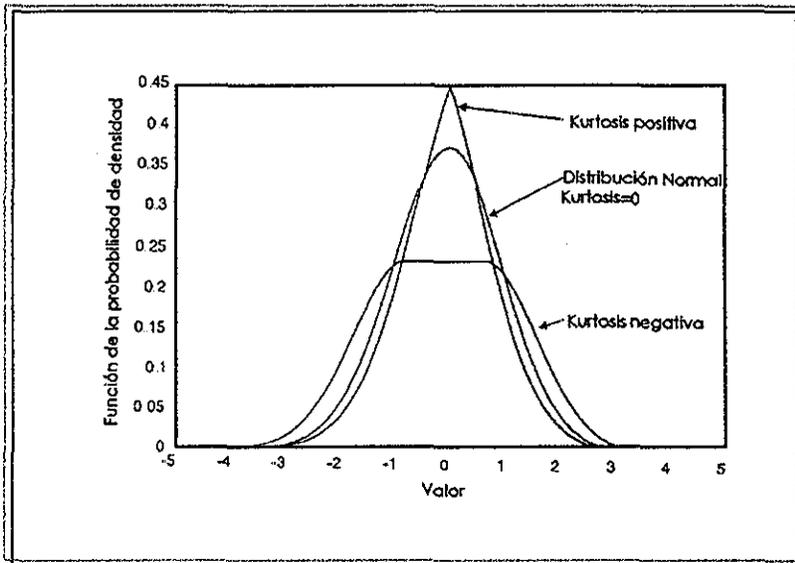


Figura 1.3.1 4.2.2 Kurtosis de una distribución

### COEFICIENTE DE VARIACIÓN

El coeficiente de variación es la desviación estándar dividida por la media y es una medida de la cantidad de ruido presente en la señal comparada con su valor promedio.

$$\text{Coeficiente de variación} = \sigma / \bar{X}_n \quad (1.3.1.4.2.8)$$

Para algunos procesos estocásticos se espera que el coeficiente de variación sea constante. Por lo tanto es razonable esperar que el coeficiente de variación sea un buen indicador del tipo del proceso que se lleva a cabo. Sin embargo, si se trabaja con el coeficiente de variación de corrientes de corrosión se debe tratar las reacciones anódica y catódica por

separado y en consecuencia la corriente promedio por la que se divide la desviación estándar debe ser la suma de las magnitudes de las corrientes anódica y catódica, no la diferencia entre ellas que de hecho se mide como la corriente del par galvánico.

### RESISTENCIA EN RUIDO

La resistencia en ruido electroquímico  $R_n$  se calcula como la desviación estándar del potencial dividida por la desviación estándar de la corriente. Se ha discutido la idea de que la resistencia en ruido es la misma que la resistencia de polarización <sup>7</sup> A continuación se presenta un análisis que contiene opiniones que soportan este punto de vista, a pesar de que existen argumentos en contra debido a que algunas de las consideraciones necesarias no siempre son válidas.

$$R_n = \sigma_V / \sigma_I \quad (1.3.14.2.9)$$

Tres *et al*<sup>8</sup> realizaron una evaluación de la corrosión atmosférica de un acero al carbón empleando la técnica de ruido electroquímico y encontraron que la resistencia de ruido y la resistencia de polarización se comportaron de manera similar a través del tiempo y de acuerdo a lo que esperaban con respecto a los cambios en la humectación, por lo que la velocidad de corrosión atmosférica, medida por la técnica de polarización lineal y por la de ruido electroquímico, resultó del mismo orden de magnitud. Además, están a favor del empleo de las técnicas electroquímicas en el estudio de la corrosión atmosférica y en especial, indican que la técnica de ruido electroquímico ha demostrado tener características muy ventajosas en el estudio de la corrosión, debido a su sensibilidad a los cambios en la actividad de la corrosión, a su capacidad

de diferenciar tipos de corrosión localizada y a su aplicación reciente en el monitoreo de sistemas en línea.

Yong-Jun Tan<sup>9</sup> realizó un análisis teórico sobre la resistencia de ruido electroquímico basado en la teoría electroquímica básica de la corrosión y demostró que la resistencia en ruido es equivalente a la resistencia de polarización y que es una forma especial de la resistencia de polarización lineal, llamada resistencia de polarización lineal estadística. La diferencia en el ruido en potencial al azar entre dos electrodos idénticos trabaja como una señal de polarización interna que polariza linealmente ambos electrodos produciendo ruido en corriente.

Rothwell y Eden<sup>10</sup> al realizar un estudio sobre la corrosión por picaduras de acero inoxidable en cloruros concluyeron que la técnica de ruido electroquímico se puede utilizar para determinar tanto la velocidad de corrosión como el mecanismo. Asimismo comentan que la principal ventaja de la técnica es la habilidad para obtener resultados cuando se trabaja con un electrolito de baja conductividad, así como la habilidad para diferenciar entre los mecanismos de corrosión tales como picaduras, "crevice", corrosión por fatiga y corrosión bajo esfuerzo. Esta información junto con la posibilidad de determinar la velocidad de corrosión hace que esta técnica sea una herramienta muy poderosa para la investigación en el laboratorio y para el seguimiento en planta.

En otro artículo, Rothwell y Eden<sup>16</sup> presentan los diferentes métodos disponibles para analizar las señales de ruido electroquímico, los cuales clasifican en digitales y analógicos, la interpretación de los datos así como la presentación de los mismos, concluyendo que la interpretación de los datos puede realizarse simplemente empleando técnicas de

“reconocimiento de patrones”, o teniendo como alternativa el uso de métodos matemáticos más complejos y que la presentación de los datos es de particular importancia para el usuario final, ya que algunos necesitarán un entendimiento relativamente simple de la velocidad de corrosión y del mecanismo asociado, mientras que para aquellos que se dedican a la investigación será preciso proporcionarles facilidades que les permitan una *percepción más rigurosa de los procesos fundamentales*.

Mansfeld y Xiao<sup>11</sup> llevaron a cabo un análisis de ruido electroquímico de hierro expuesto a soluciones de NaCl de diferente concentración y obtuvieron una buena concordancia entre los valores de  $R_n$  y de  $R_p$ . Sin embargo, con respecto al índice de picado definido como  $PI = I_{rms} / I_{promedio}$ , que se ha propuesto como una herramienta para determinar el tipo de corrosión, los resultados obtenidos no fueron confiables ya que la  $I_{promedio}$  tiene un valor muy cercano a cero para todos los casos de corrosión uniforme y por lo tanto, el índice de picado tiene grandes fluctuaciones independientemente del mecanismo de corrosión. Los análisis estadísticos tienen varias ventajas sobre las otras técnicas de análisis ya que no requieren equipos caros y/o programas complicados de análisis. La importancia del análisis estadístico recae en las aplicaciones de monitoreo de la corrosión donde sólo se requiere resultados cualitativos obtenidos de un modo rápido simple y barato. El método de ruido electroquímico aplicado de esta manera será por lo tanto extremadamente útil a gran escala en el seguimiento de la corrosión y en las pruebas de campo.

Searson y Dawson<sup>12</sup> reportan que los estudios sobre las fluctuaciones del potencial bajo condiciones de circuito abierto indican que la amplitud de la *r. m. s.*, o de la desviación estándar del ruido están relacionadas a la velocidad de corrosión como se calcula a partir de los datos de pérdida de

peso. En el dominio de la frecuencia, la forma del espectro de ruido puede dar información acerca de la naturaleza del ataque y diferenciar entre la corrosión uniforme y la corrosión localizada.

Sherratt *et al*<sup>13</sup> reportan que las series de ruido en potencial y corriente con respecto al tiempo tienen características relacionadas al mecanismo del ataque corrosivo y pueden usarse para identificar el principio de la corrosión localizada como las picaduras. Realizaron pruebas de ruido electroquímico en aceros con 12% Cr y aceros al carbón en un agua sintética que contenía niveles altos de cloruros y sulfatos. La técnica de ruido electroquímico pudo distinguir entre picaduras en un acero con 12% Cr y corrosión general en el acero al carbón. El ruido en corriente es extremadamente sensible y capaz de detectar el inicio de las picaduras. En cambio, el ruido en potencial no es lo suficientemente sensible para detectarlo, a la resolución a la que trabajaron. La corrosión general del acero al carbón estuvo caracterizada por la ausencia de transitorios en ruido.

Bertocci *et al*<sup>14</sup> reportan que la medición de las fluctuaciones de la corriente y del potencial en la misma celda electroquímica permiten la evaluación de la cantidad  $R_n$  conocida como resistencia de ruido, la cual se ha propuesto como una indicación de la resistencia a la corrosión del material bajo estudio. También desarrollan las bases teóricas para establecer una relación entre  $R_n$  y la impedancia del electrodo  $Z$ , tomando en cuenta los diversos esquemas de medición que estaban en uso, considerando parámetros tales como la geometría de la celda, la resistencia de la solución y electrodos con diferente cinética, mostrando que en general el módulo de la impedancia del electrodo se puede obtener midiendo las densidades espectrales de potencia del ruido en potencial y

---

en corriente. Concluyen que la resistencia de ruido es igual al límite de la frecuencia cero de la impedancia sólo si se satisfacen ciertas condiciones relacionadas a la frecuencia de adquisición de datos.

Chen y Bogaerts<sup>15</sup> basados en la teoría electroquímica fundamental realizaron una derivación matemática de la resistencia de ruido en mediciones de ruido electroquímico, mostrando que la resistencia en ruido es equivalente a la resistencia de polarización, ya que después de realizar las consideraciones apropiadas, la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar de manera que se encuentra una relación lineal entre el ruido en potencial y el ruido en corriente en la vecindad del potencial de corrosión, aún cuando las fluctuaciones del potencial y de la corriente sean totalmente al azar.

Roberge *et al*<sup>17</sup> reportan algunos casos en los que la técnica de ruido electroquímico resultó ser de gran utilidad para el seguimiento de la corrosión atmosférica y discuten el uso de algoritmos simples para el análisis de los datos que revelan características significativas y verosímiles del ruido electroquímico en relación a su origen fenomenológico. En su opinión, con experiencia, la técnica puede revelar patrones asociados con anomalías en un sistema en operación y prevenir a los operadores mucho antes que cualquier otra técnica de seguimiento lo haría; sin embargo, la dificultad principal reside en automatizar la interpretación de estos patrones.

### **1.3.1.4.3 OTROS MÉTODOS**

Para el presente trabajo, solamente se realizaron análisis de los datos en el dominio del tiempo, por lo que se profundiza un poco más en lo referente a

este tipo de análisis. Sin embargo, a continuación se da una descripción general de los otros análisis que se pueden emplear para obtener la información que proporciona la técnica de ruido electroquímico.

Cuando el análisis se desplaza más allá de la medición de la potencia total de corriente alterna en la señal, se puede obtener información más detallada calculando la potencia presente como una función de la frecuencia. Al gráfico de potencia contra frecuencia se le conoce como espectro de potencia y al proceso de estimación de este gráfico se le conoce como estimación espectral. Este gráfico de tiempo es sólo una muestra de la serie completa de potencial o corriente con respecto al tiempo, el cual será casi inevitablemente más largo que cualquier muestra que se pueda analizar. Entonces el problema es análogo al de estimar la media y la desviación estándar de una población a partir de la media y la desviación estándar de una pequeña muestra de dicha población. Existen varios métodos que se han utilizado para la estimación espectral, pero se han empleado dos en particular: la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM). Por lo tanto, el dominio de la frecuencia examina las señales en términos de la potencia presente a varias frecuencias. Así como el potencial en el dominio temporal tiene un valor que varía como una función del tiempo, la misma señal en el dominio de la frecuencia variará como una función de la frecuencia y también tendrá fase y amplitud a cada frecuencia. El análisis de circuitos eléctricos es relativamente fácil en el dominio de la frecuencia.

Otros métodos también utilizados por los investigadores para la interpretación de los datos de ruido electroquímico son los análisis en el dominio de Laplace<sup>7</sup> y las técnicas de análisis de caos<sup>7</sup>.

### 1.3.1.5 RELACIÓN ENTRE EL RUIDO EN CORRIENTE Y EL RUIDO EN POTENCIAL<sup>6</sup>

Los procesos fundamentales que generan ruido electroquímico están relacionados con las fluctuaciones en la velocidad de la reacción electroquímica. Esto es un proceso que genera ruido en corriente. El ruido en corriente tiene una relación bastante directa con los procesos físicos que se están llevando a cabo, y en general conforme la velocidad de reacción aumenta, aumenta el ruido en corriente. Esto ocurre ya que conforme una picadura inestable está en la etapa de nucleación y propagación crea un transitorio de corriente; y conforme un metal se corroe en ácido, la disolución de un grano orientado favorablemente o quizá una dislocación de tornillo, dan lugar a pulsos de corriente. En contraste, el ruido en potencial es una manifestación secundaria del ruido en corriente, porque la corriente creada dentro de una picadura, o en un ánodo local intenso, regresa al metal en un sitio catódico y esta corriente debe pasar a través de la impedancia electroquímica en aquel sitio. La descripción anterior asume que el proceso anódico es el responsable del ruido en corriente; obviamente no es un requisito que esto suceda y en la práctica la situación es bastante compleja; sin embargo, este ejemplo simplificado proporciona buenas bases para entender de qué manera el ruido en potencial cambia.

Si se desprecian los efectos de la resistencia de la solución, la impedancia de la intercara metal-solución a bajas frecuencias está dada por la resistencia de polarización,  $R_p$ , por lo tanto

$$\sqrt{E_n^2} = \sqrt{I_n^2} \times R_p \quad (1.3.1.5.1)$$

o bien,

$$R_p = \sqrt{E_n^2} / \sqrt{I_n^2} \quad (1.3.1.5.2)$$

De este modo se puede estimar  $R_p$  y la  $i_{\text{corr}}$  dividiendo el ruido en potencial por el ruido en corriente. El parámetro resultante se conoce como resistencia de ruido electroquímico y varios estudios han demostrado que da una buena indicación de la velocidad de corrosión, siempre que la resistencia de la solución sea pequeña comparada con la resistencia a la transferencia de carga.<sup>6</sup>

Este análisis se puede continuar y calcular la variación de la impedancia con la frecuencia y para hacer esto se calculan los espectros de ruido en potencial y de ruido en corriente, entonces la impedancia en una frecuencia específica es el ruido en potencial en esa frecuencia, dividido por el ruido en corriente. En principio, si se realizan simultáneamente las mediciones de potencial y corriente vs tiempo, se puede calcular tanto la información de fase como la de amplitud usando la transformada de Fourier.

En la práctica los resultados de este análisis son altamente dispersos, por lo que se usa el método de máxima entropía para calcular las amplitudes de la impedancia obteniéndose de esta manera un acercamiento más práctico.

### **1.3.1.6 APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN CORROSIÓN UNIFORME.**

El método de análisis para el ruido electroquímico es la interpretación de la resistencia de ruido usando la ecuación de Stern-Geary. Varios investigadores han demostrado que por medio de esta interpretación se obtienen buenas estimaciones de la velocidad de corrosión y tiene una justificación teórica simple.

Para realizar un análisis teórico del método de la resistencia de ruido, es necesario hacer algunas consideraciones que lo simplifican:

- Se asume que la intercara metal-solución puede tratarse como una fuente de ruido y como un circuito lineal equivalente.
- Se asume que los dos electrodos utilizados para las mediciones de corriente son similares en sus características de generación de ruido y en su comportamiento de polarización. Esta consideración no es esencial, pero los resultados de asumir diferentes propiedades dependen de varias variables y en consecuencia son difíciles de interpretar.
- Para simplificar el análisis también se asume que el ruido en potencial se mide con un electrodo de referencia libre de ruido y se ignoran los efectos de la resistencia de la solución. Ninguna de estas consideraciones son necesarias, pero la complejidad que se añade al análisis al no realizarlas obscurece su simpleza fundamental.

Existen varios modos en los cuales el sistema de medición de ruido electroquímico se puede describir en términos de un circuito eléctrico equivalente. Se asume que los electrodos de metal que se corroen

proporcionan una fuente de ruido en corriente como un resultado de las fluctuaciones en las corrientes de corrosión. Estas corrientes regresan al electrodo local a través de la impedancia metal-solución o al otro electrodo de medición a través de su impedancia metal-solución. Por simplicidad, se trata la impedancia metal-solución como una resistencia  $R_p$ , aunque el análisis completo en corriente alterna es esencialmente el mismo que este método simplificado.

Utilizando el teorema de superposición es posible analizar las fuentes de corriente de los dos electrodos independientemente, debido a que dicho teorema establece que en circuitos en los que están involucradas múltiples fuentes de potencial o corriente, no es necesario analizar los efectos de todas las fuentes simultáneamente, ya que el comportamiento resultante de las fuentes individuales de potencial o de corriente se puede analizar de manera individual, remplazando las otras fuentes de potencial con circuitos abiertos y las fuentes de corriente con cortocircuitos, y así las corrientes y los potenciales totales serán la suma de aquellos obtenidos para las fuentes individuales. La única excepción a esta regla es cuando una fuente depende de otra, aunque esto es raro para sistemas electroquímicos. Este teorema depende de que el sistema sea lineal <sup>7</sup>

Considerando el ruido en corriente del electrodo 1 (Ver Figura 1.3.1.6.1), se puede observar que esto producirá un ruido en potencial,  $E_n$ , entre el electrodo de referencia y el par de electrodos de trabajo acoplados. Esto producirá una corriente  $I_n^*$  al electrodo de trabajo 2, dada por

$$I_n^* = E_n / R_p \quad (1.3.1.6.1)$$

Esta corriente  $I_n$  se medirá como la corriente de ruido electroquímico (o la parte asociada con la fuente de ruido en el electrodo de trabajo 1). La ecuación (1.3.1.6.1) relaciona a la corriente instantánea y al potencial. Sin embargo, cuando se procede a sumar los efectos de la fuente de ruido del electrodo 2, se encuentra que las dos corrientes de ruido se sustraen una de la otra, mientras que los potenciales de ruido se suman. De este modo no se puede estimar  $R_p$  a partir del ruido instantáneo de potencial y corriente. No obstante, si se consideran las potencias del ruido en potencial y corriente, se puede escribir

$$\overline{I_n^2} = \overline{E_n^2} / \overline{R_p^2} \quad (1.3.1.6.2)$$

Ahora, cuando se combinan los efectos de las fuentes de ruido de los dos electrodos de trabajo no hay una diferencia entre la adición y la sustracción de las potencias de ruido. En consecuencia, si se asume que los dos electrodos de trabajo son equivalentes, esto simplemente es el doble de las potencias de ruido en corriente y potencial y se observa que la resistencia medida de ruido electroquímico,  $R_n$ , es idéntica a la resistencia de polarización,  $R_p$ :

$$R_n = \sqrt{2 \overline{E_n^2} / 2 \overline{I_n^2}} = \sqrt{\overline{R_p^2}} = R_p \quad (1.3.1.6.3)$$

Este análisis no hace consideraciones acerca de la fuente del ruido en corriente o acerca de su naturaleza en términos de amplitud, contenido de frecuencia, y así sucesivamente. Por lo tanto, se espera que el resultado sea razonablemente confiable, contando con que los dos electrodos tengan valores similares de  $R_p$ .<sup>7</sup>

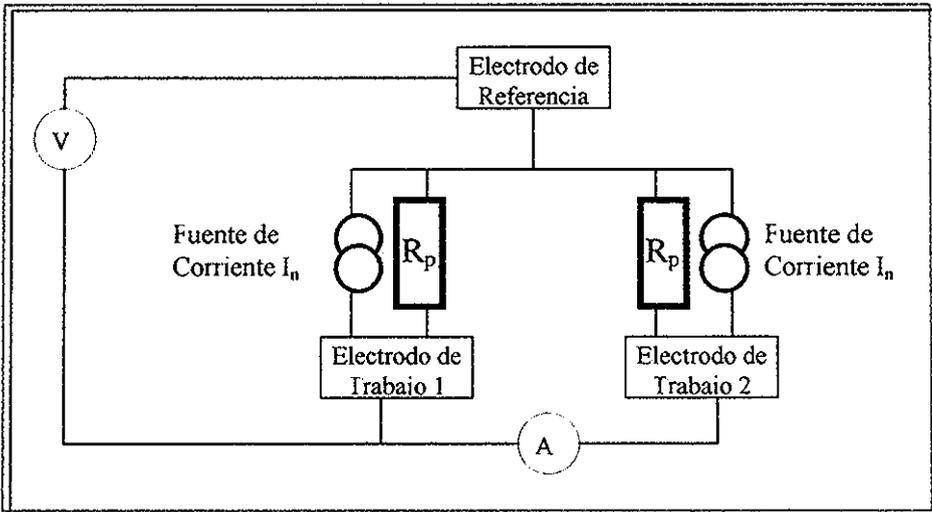


Figura 1.3.1.6 1. Circuito equivalente para mediciones de ruido.

### 1.3.1.7 APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA DETECTAR CORROSIÓN LOCALIZADA<sup>7</sup>

Cuando se comenzó a utilizar la técnica de ruido electroquímico para estudiar el fenómeno de la corrosión localizada se observó que los procesos de corrosión localizada dan una respuesta intensa de ruido electroquímico

y desde entonces se han desarrollado diversos criterios para estimar si ocurre corrosión localizada o no. Uno de los primeros métodos fue determinar el coeficiente de variación de la señal de ruido en corriente, cuyo valor resulta de dividir la desviación estándar por la media. En el caso de un proceso de ruido que contenga algunos eventos de larga amplitud, se espera que la desviación estándar de la corriente sea grande, mientras que la media de corriente se espera que sea pequeña. Por lo tanto, se espera que el coeficiente de variación sea grande. Esto presenta el problema de que, estadísticamente, la media de la corriente tiende a presentar un valor de cero, y es sólo por casualidad que la media de la corriente en general no sea cero. Si, en efecto, la media tiene un valor de cero, el coeficiente de variación sería infinito, no importando el valor de la desviación estándar. Entonces existe una posibilidad de que el coeficiente de variación de una falsa indicación de la existencia de corrosión localizada si la media tiene un valor muy cercano a cero.

Recientemente se ha propuesto el empleo del parámetro de localización o índice de picado como un método para evitar este problema. Dicho parámetro se obtiene al dividir la desviación estándar del ruido en corriente por la corriente rms. En este caso, los valores siempre estarán entre 0 y 1. Cuando un valor se acerque a 1 implicará que la desviación estándar es grande comparada con la media, lo que indica corrosión localizada, y cuando un valor se acerque a 0 implicará que la desviación estándar es pequeña comparada con la media.

$$IL = \sigma_i / I_{rms} \quad (1.3.1.7.1)$$

La correlación existente entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada se muestra en la Tabla 1.3.1.7.1, tal como fue propuesto por Eden *et al*<sup>31</sup>

Índice de localización	Tipo de corrosión esperada
$0.001 < IL < 0.01$	Corrosión uniforme
$0.01 < IL < 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < IL < 1.0$	Corrosión localizada

Tabla 1.3.1.7.1. Clasificación del índice de localización.<sup>31</sup>

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La técnica de alambre sobre tornillo es ampliamente utilizada en la caracterización de atmósferas<sup>18 19</sup> y además se desea emplear el ruido electroquímico para evaluar los daños ocasionados por la corrosión atmosférica. En este trabajo se comparan los resultados obtenidos por ruido electroquímico con la información que brinda la técnica de alambre sobre tornillo.

En resumen, las técnicas que se emplearon en el desarrollo de este trabajo son:

- Ruido electroquímico
- Alambre sobre tornillo

Para simular la atmósfera en la que se realizarán los experimentos, se utilizó una cámara de niebla salina Atlas SF-500. Esta cámara cuenta con

un recipiente en el cual se coloca la solución salina, un suministro de aire comprimido, un humidificador de aire, una o más boquillas de atomización, soportes para colocar los especímenes, una chaqueta para controlar la temperatura de operación de la cámara, así como con los medios de control necesarios. (Ver Figura 2.1.1) Este trabajo incluyó la puesta a punto de la cámara, por lo que en el apéndice se anexa el manual de operación.

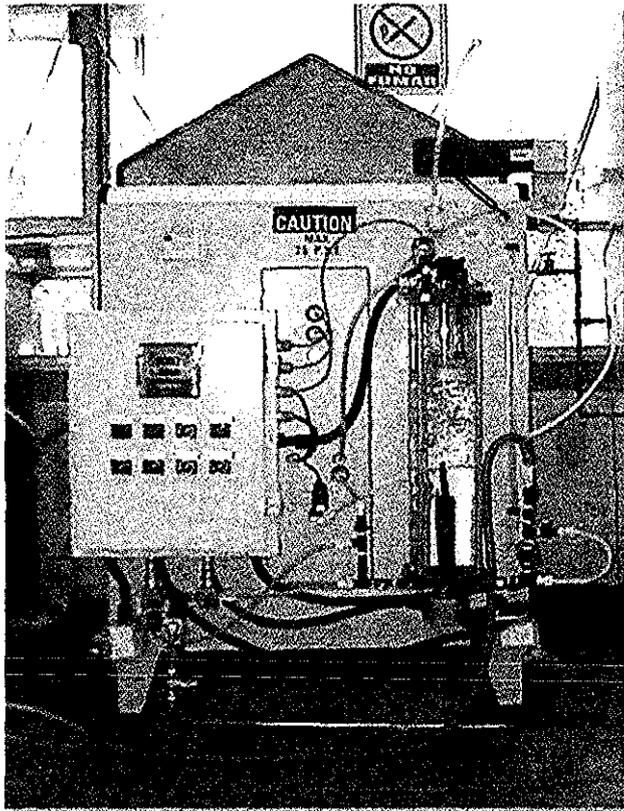


Figura 2 1.1 Fotografía de la Cámara de Niebla Salina Atlas SF-500.

## 2.2 MATERIALES

- Ruido electroquímico

- \* Acero A36

Los monitores electroquímicos para corrosión atmosférica se construyeron con placas de acero A36, el cual es un acero al carbón que se utiliza para la construcción de estructuras y su composición nominal se muestra en la Tabla 2.2.1.

	% C	% Mn	% Si	% P (max)	% S (max)
A36	0.29	0.60-1.35	0.15-0.40	0.04	0.05

Tabla 2.2.1 Composición nominal del acero A 36<sup>27</sup>

- Alambre sobre tornillo

- \* Tornillo de acero
- \* Tornillo de cobre
- \* Alambre de aluminio

Los tornillos de acero fueron maquinados a partir de varillas de acero 1010 y los de cobre a partir de varillas de cobre comercial. Todos tenían una longitud de 10 cm y estaban roscados con un paso de rosca de 13 hilos por pulgada, con perforaciones en los extremos para sujetar el alambre

Se empleó alambre de aluminio comercial de alta pureza de calibre 16

Se eligió el par aluminio/acero para evaluar la corrosión en atmósferas marinas y el par aluminio/cobre para atmósferas industriales con base en la experiencia reportada en la literatura, ya que son numerosos los trabajos en los que se ha comprobado la sensibilidad del par alambre de aluminio sobre tornillo de acero a la atmósfera marina y que el par alambre de aluminio sobre tornillo de cobre es sensible a ambos tipos de atmósferas, marina e industrial.<sup>14,32,33</sup>

## 2.3 ELECTROLITOS

- \* Agua destilada

Se utilizó como medio de comparación, es decir como blanco con respecto a los otros dos electrolitos.

- \* Cloruro de sodio

Se empleó para simular las condiciones en una atmósfera marina

Las concentraciones utilizadas fueron:

0.1% NaCl y 5% NaCl

La concentración de 5% NaCl se utilizó porque es la que especifica la norma ASTM B 117-90 "Standard Test Method of Salt Spray (Fog) Testing".<sup>20</sup>

La concentración de 0.1% NaCl se utilizó como una concentración intermedia entre una solución libre de cloruros, como lo es el agua

destilada y la concentración propuesta en la norma. Es substancialmente menor que ésta última para comparar entre dos medios en los cuales se tiene la presencia de cloruros, uno en cantidades muy bajas y otro con una cantidad 50 veces mayor.

\* Sulfato de sodio

Se utilizó para simular una atmósfera industrial.

Las concentraciones empleadas fueron:

0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 12.5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Estas concentraciones en sulfato son las equivalentes en molaridad a las concentraciones de cloruro. Se escogieron de esta manera con el objeto de tener al ion cloruro y al ion sulfato en cantidades equivalentes y de esta manera evaluar el efecto de cada uno.

## 2.4 ESPECÍMENES DE PRUEBA

- Ruido electroquímico

Se construyeron monitores electroquímicos de corrosión atmosférica (MECA) de acuerdo con el diseño propuesto por González *et al*<sup>21</sup>. El MECA consta de nueve placas de metal, en este caso acero, separadas entre sí por una placa de material aislante. En esta experimentación se utilizó teflón, embebidas en resina y conectadas eléctricamente entre sí de manera que cuatro de ellas sirvan como electrodo de trabajo, otras cuatro como

electrodo auxiliar y la lámina central actúe como electrodo de referencia. (Ver Figura 2.4.1) Este diseño corresponde a los estudios realizados por Tomashov<sup>23</sup> y Sereda<sup>24</sup>, quienes fueron pioneros en el diseño y uso de celdas electroquímicas multilaminares.

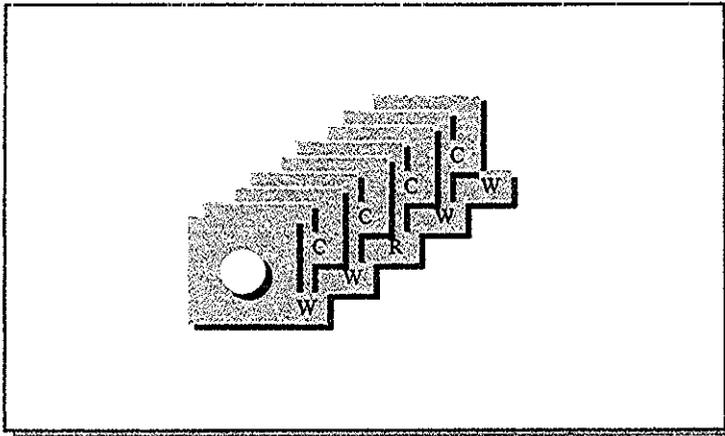


Figura 2.4.1. Diseño esquemático del MECA con 9 placas

Las placas de acero eran cuadrados con longitud de 2.5 cm que tenían una pestaña de 0.5 x 0.5 cm y un espesor de 0.8 mm. La pestaña se encontraba en la parte inferior de las placas si trabajaban como electrodos de trabajo y para la que servía como electrodo de referencia; en el caso de las que funcionaban como electrodos auxiliares, la pestaña se encontraba en el centro de la placa. (Ver Figura 2.4.2) Las placas de teflón eran cuadrados con longitud de 2.5 cm y espesor de 1.5 mm.

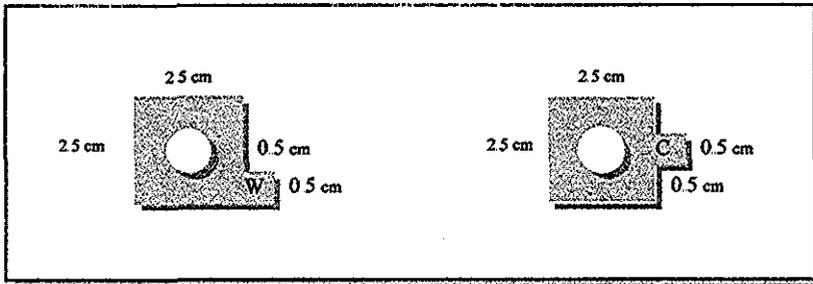


Figura 2.4.2 Dimensiones de las placas metálicas del MECA

Todas las placas estaban perforadas en el centro para permitir el montaje alternando una placa de acero con una de teflón unidas fuertemente con un tornillo de plástico. La conexión eléctrica de las placas de acero se realizó soldando un alambre a la pestaña de cada placa. La resina empleada fue una resina epóxica cristal. En las Figuras 2.4.3 y 2.4.4 se presentan dos vistas de cómo lucían los MECA una vez construidos.

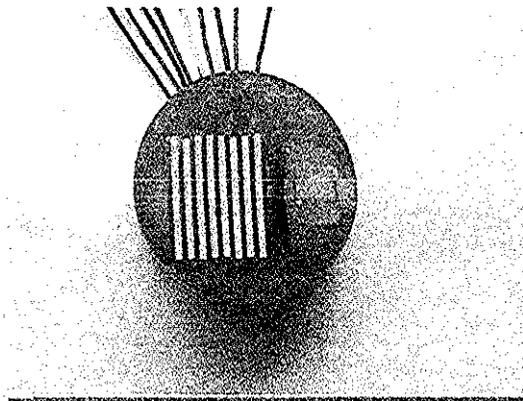


Figura 2.4.3. Vista superior del MECA.

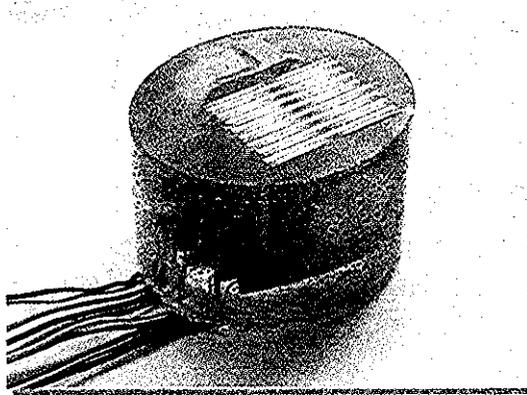


Figura 2.4.4. Vista del MECA en perspectiva.

En lo que se refiere a la preparación superficial, antes de montar los MECA se decaparon las placas de acero con una solución 1:1 de ácido clorhídrico con inhibidor de corrosión y se enjuagaron con acetona; las placas de teflón sólo se desengrasaron con acetona. Una vez contruidos los MECA se lijaron con papel abrasivo de carburo de silicio hasta lija 600 y antes de introducirlos a la cámara de niebla salina se desengrasaron con acetona.

- Alambre sobre tornillo

En la Figura 2.4.5 se observan las probetas de alambre sobre tornillo. La preparación de las mismas consistió en limpiar adecuadamente los materiales a utilizar. Para los tornillos de acero se empleó una solución decapante de HCl 1:1 con inhibidor de corrosión y el alambre de aluminio se limpió con acetona.

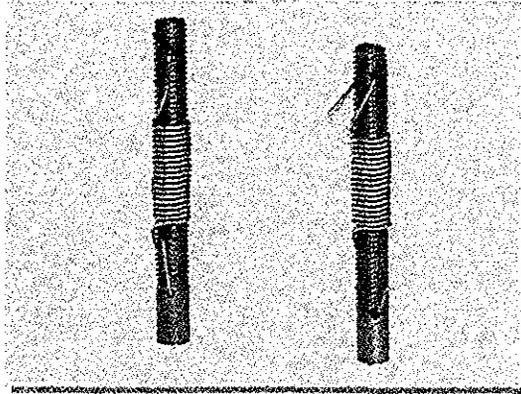


Figura 2 4 5. Probetas de alambre sobre tornillo.

Una vez limpio todo, se registró el peso de los tornillos, se les enrolló el alambre de aluminio y posteriormente se registró el peso del tornillo ( $P_1$ ) con el alambre enrollado ( $P_2$ ), de manera que al obtener la diferencia entre estos pesos, se conoce el peso del alambre ( $P_3$ ).

$$P_3 = P_2 - P_1 \quad (2.4.1)$$

Este procedimiento corresponde al descrito en la literatura<sup>25,27</sup>.

Una vez terminada la prueba, las probetas se enjuagaron para remover los depósitos de sal y se secaron inmediatamente con aire comprimido. Para evaluar la pérdida de peso sufrida por el alambre, éste se desenrolla teniendo sumo cuidado de no perder alguna porción del mismo. Una vez desenrollado, se sumerge en una solución saturada de óxido de cromo (VI) en ácido nítrico a temperatura ambiente por un tiempo de 5 minutos aproximadamente, se lava y se seca con acetona y se registra el peso obtenido.

Este procedimiento se realiza hasta que el peso del alambre ya no registra variaciones significativas. En general se requiere realizarlo de 4 a 5 veces. Esto se realizó de acuerdo a la norma ASTM G 1-90 "Preparación, limpieza y evaluación de especímenes de ensayos de corrosión" <sup>28</sup>.

De esta manera se obtiene el peso del alambre después de la prueba ( $P_4$ ) y se calcula el porcentaje de pérdida de peso de acuerdo con la Ecuación (2.4.2), para determinar el I.C.M y el I.C.I según sea el caso

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = (P_3 - P_4) / P_3 * 100 \quad (2.4.2)$$

## 2.5 PARÁMETROS DE LAS PRUEBAS

### ♦ Cámara de niebla salina

- \* Temperatura del gabinete: 35°C (+1-1.7)
- \* Temperatura de la torre de humedad: 47.7°C
- \* Presión de la torre de humedad: 6 psia

La temperatura del gabinete es la que sugiere la norma ASTM B-117, en cuanto a la temperatura de la torre de humedad y la presión de la misma, éstas se determinaron siguiendo las recomendaciones del fabricante de la cámara para el buen funcionamiento de la misma.

Las probetas de alambre sobre tornillo se suspendieron paralelamente a la dirección principal del flujo de la niebla a través de la cámara, cuidando que no estuvieran en contacto entre sí.

La colocación del MECA se puede observar en la Figura 2.5.1, estaba ligeramente inclinado para evitar la acumulación de la solución sobre el mismo.

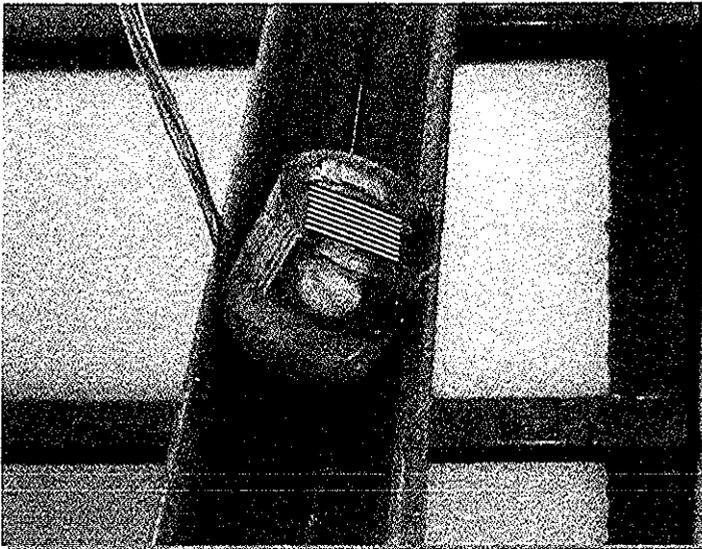


Figura 2.5.1. MECA dentro de la cámara de niebla salina.

- Ruido electroquímico

* Tiempo de estabilización:	1 minuto
* Puntos registrados:	2048
* Velocidad:	0.5 s <sup>-1</sup>
* Duración de la prueba:	4 días

Estas pruebas se llevaron a cabo empleando un equipo ACM Instruments, Auto DC acoplado a una computadora personal para la adquisición de datos.

Se realizaba una prueba de 2048 puntos cada dos horas, durante los cuatro días de duración de la prueba. De esta manera fue posible conocer el comportamiento instantáneo del proceso cada dos horas y al contar con esta gran cantidad de información se puede realizar un buen seguimiento del proceso. Se consideró que cuatro días serían suficientes para obtener resultados que se pudieran confrontar con los obtenidos por la técnica de alambre sobre tornillo.

- Alambre sobre tornillo

* Duración de la prueba:	3 semanas
--------------------------	-----------

A pesar de que normalmente esta prueba dura 3 meses en condiciones normales, se consideró que debido a que se trataba de un ensayo acelerado, tres semanas era un lapso de tiempo suficiente para obtener la información que permitiera realizar una clasificación de la atmósfera bajo estudio.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales se presentarán de la siguiente manera: En primer lugar se analizarán los obtenidos en las atmósferas que contenían cloruros, en segundo lugar los obtenidos en las atmósferas que tenían la presencia de sulfatos y finalmente se hará una comparación de los datos obtenidos en ambas atmósferas. Los resultados obtenidos en agua destilada se comentan en ambos casos ya que sirvieron como punto de referencia.

### 3.1 ATMÓSFERAS CON CLORUROS

- Ruido electroquímico

Como un primer acercamiento, se examinaron los registros de tiempo con el objeto de encontrar características propias de los diferentes tipos de corrosión, ya que se ha reportado<sup>29</sup> que los cambios bruscos en la

corriente con recuperaciones lentas corresponden al mecanismo de corrosión por *crevice*<sup>♦</sup> y los cambios bruscos seguidos por recuperaciones rápidas se asocian al fenómeno de corrosión por picaduras.

Al analizar las series de tiempo obtenidas en la niebla de agua destilada, se tiene que en su mayoría los gráficos de corriente contra tiempo muestran cambios bruscos seguidos de recuperaciones lentas, como se puede observar en la Figura 3.1.1. Esto indica que el mecanismo de corrosión que predominó en la niebla de agua destilada fue corrosión por *crevice*. Esta última afirmación se puede comprobar al analizar la Figura 3.2.2, la cual presenta una fotografía del MECA una vez terminada la prueba en la niebla de agua destilada.

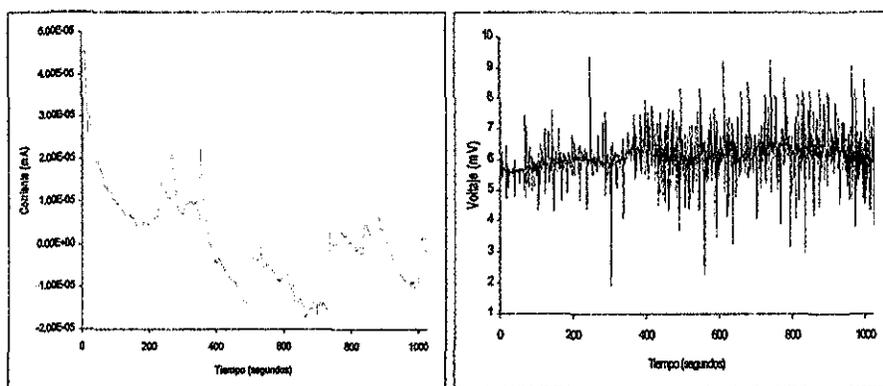


Figura 3.1.1 Gráficos Corriente vs t y potencial vs t en agua destilada.

♦ Se traduce al español como resquicio o hendidura pero en el argot de la corrosión es común emplear la palabra *crevice*, por lo que se seguirá empleando esta palabra en su idioma original.

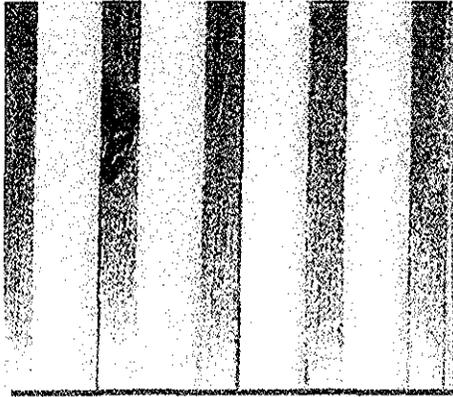


Figura 3.1.2 Foto MECA agua destilada

En cambio, en las series de tiempo obtenidas con la niebla que contenía 0.1% de NaCl, además de la presencia de los transitorios característicos de la corrosión por *crevice* se aprecian transitorios de corriente con cambios bruscos, pero con recuperaciones muy rápidas, lo cual se asocia al mecanismo de corrosión por picaduras y se puede observar que este tipo de transitorios no aparecen con mucha frecuencia durante la prueba (Ver Figura 3.1.3).

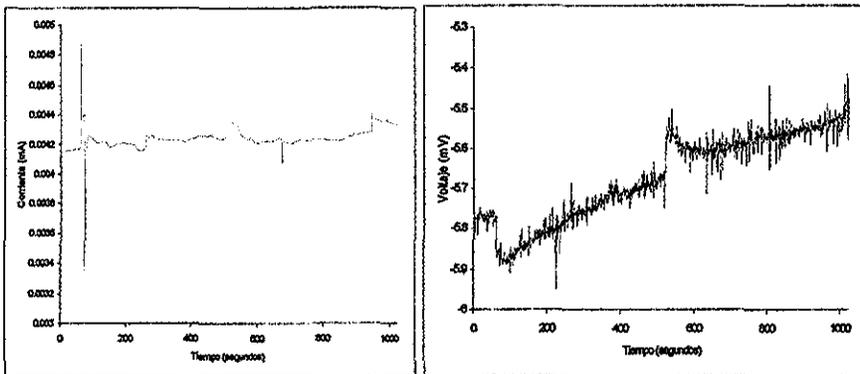


Figura 3.1.3 Gráficos Corriente vs t y potencial vs t en 0.1% NaCl.

Con respecto a los registros de tiempo correspondientes a la niebla con 5% de NaCl se observa que estos transitorios se presentan con mayor frecuencia, lo cual indica que la corrosión por picaduras es más intensa en esta atmósfera que en la que contiene 0.1% de NaCl, presentando también transitorios característicos de corrosión por *crevice* debidos a la forma de construcción del MECA, este hecho se discutirá más adelante. (Ver Figura 3.1.4).

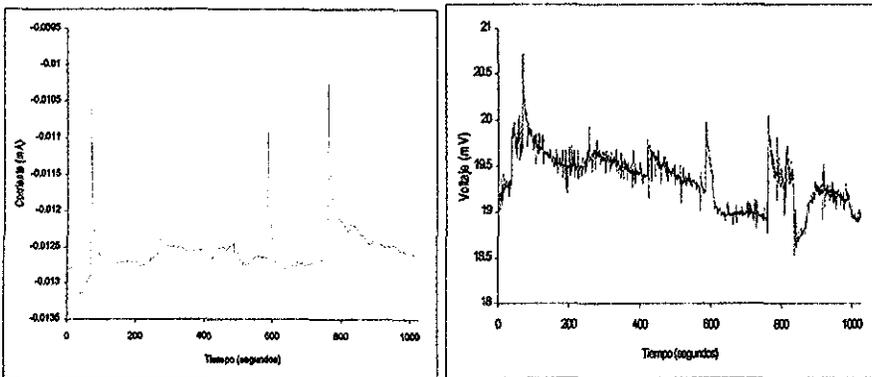


Figura 3.1.4 Gráficos Corriente vs t y potencial vs t en 5% NaCl.

En la Figura 3.1.5 y en la Figura 3.1.6 se presentan las fotografías de los MECA una vez concluida la prueba con la niebla de 0.1% NaCl y 5% de NaCl, respectivamente. Se puede apreciar que el ataque sufrido por estos MECA es sensiblemente mayor que el que se presentó en la niebla con agua destilada, ya que como se observa en los registros de tiempo, en estas nieblas que contenían cloruros se presentaron dos tipos de corrosión: por *crevice* y por picaduras. Sin embargo, se ve que en la niebla que tenía 5% de NaCl el ataque es más severo que en aquella con 0.1% de NaCl ya que en la Figura 3.1.5 todavía es posible apreciar algunas pequeñas zonas que no están muy afectadas, mientras que este hecho es imposible de detectar en la Figura 3.1.6.

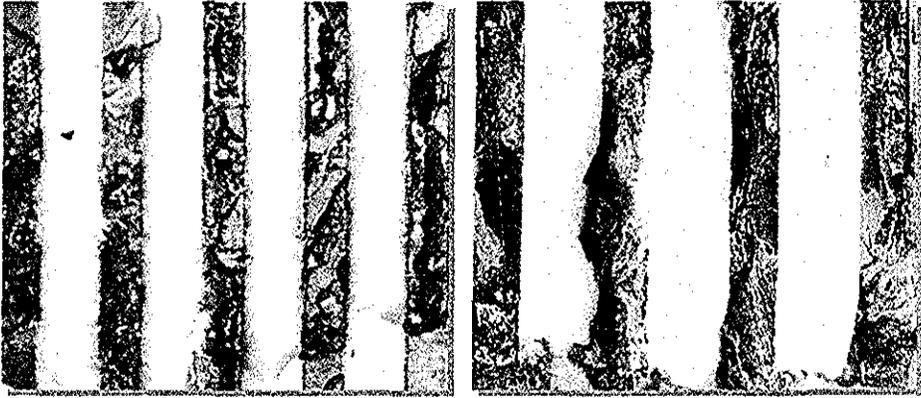


Figura 3.1.5 Foto MECA 0.1% NaCl

Figura 3.1.6 Foto MECA 5% NaCl

El hecho de que en las tres nieblas se haya presentado corrosión por *crevice* se atribuye a la forma de construcción de los MECA, ya que a pesar de que las placas se encontraban fuertemente unidas por el tornillo de plástico, es posible que quedaran unos pequeños resquicios promotores de la corrosión por *crevice*. Este problema se puede atenuar recubriendo las placas metálicas de manera que sólo quede al descubierto la zona que quedará expuesta en el MECA.

A continuación se procedió a calcular otros parámetros como la resistencia en ruido, la corriente cuadrática media y el índice de localización. La Figura 3.1.7 muestra cómo varía el valor de la  $R_n$  durante toda la prueba para la niebla de agua destilada, 0.1% de NaCl y 5% de NaCl. En primer lugar se aprecia que los valores de  $R_n$  que se presentaron en la niebla de agua destilada son considerablemente mayores a los que se presentaron para 0.1% y 5% de NaCl. Este hecho indica que el daño que se presenta en la niebla de agua destilada es despreciable, comparado con el que se presenta en las nieblas que contienen cloruros. Los valores de  $R_n$  para la niebla con 0.1% y 5% de NaCl son del mismo orden de magnitud entre sí, pero dos órdenes de magnitud menores que los de la niebla de agua

destilada; esto se explica tomando en cuenta que el tener el cloruro de sodio en solución provoca un aumento de la conductividad de la misma por un lado, y por otro los iones cloruro provocan la inestabilidad de la capa de productos de corrosión formada, dando lugar al desprendimiento de porciones de la misma teniendo como resultado el que la velocidad de las reacciones de corrosión aumente por la presencia de más sitios activos.

Este fenómeno se aprecia en la gráfica de la raíz cuadrática media de la corriente vs tiempo, (ver Figura 3.1.8), en la que se observa como afecta la concentración de NaCl a este parámetro. Todo esto indica que pequeñas concentraciones de cloruros (0.1%) son suficientes para abatir la resistencia en ruido del material produciendo como consecuencia un aumento significativo de la velocidad de corrosión del mismo y ocasionando daños severos por corrosión localizada.

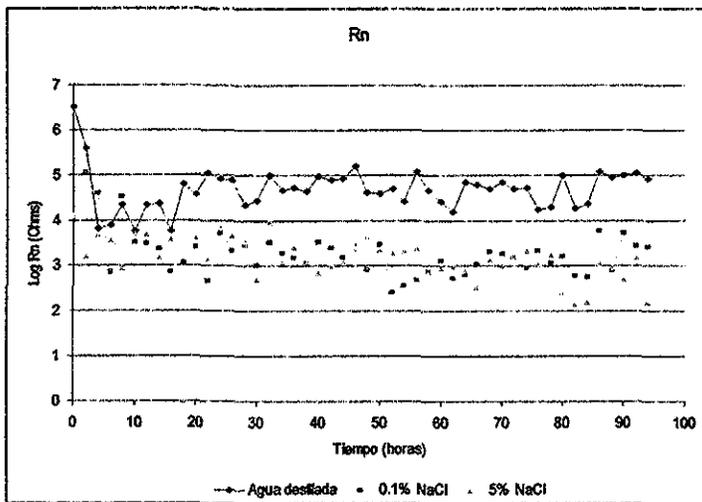
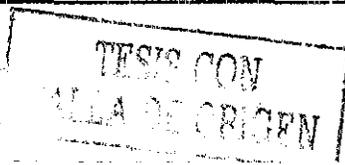


Figura 3.1.7. Gráfica de resistencia en ruido vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.1% NaCl y 5% NaCl.



En la Figura 3.1.8 se presentan los valores de la raíz cuadrática media de la señal de ruido en corriente (Irms) a diferentes tiempos. En esta figura se observa que los valores más pequeños se presentan para la niebla de agua destilada y permanecen muy cercanos a cero, mientras que conforme aumenta la concentración de cloruros en la niebla, los valores de Irms son mayores.

Los valores de la raíz cuadrática media se asocian con la estabilidad de los productos de corrosión,<sup>30</sup> por lo que se infiere que la capa de productos de corrosión que se forma en la niebla de agua destilada es más estable que la que se genera en las nieblas que contienen cloruros, aumentando dicha inestabilidad conforme aumenta la concentración de cloruros; esto se soporta en el hecho de que conforme aumenta la concentración de cloruros en una solución, la estabilidad electroquímica de la capa de productos de corrosión disminuye, originando una mayor probabilidad de que se presente el proceso de corrosión por picaduras.

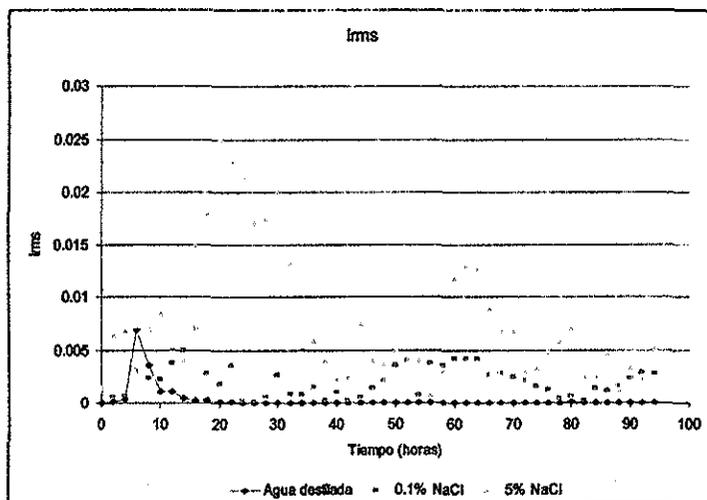


Figura 3.1.8. Gráfica de la raíz cuadrática media de la corriente vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.1% NaCl y 5% NaCl.

Además, se advierte la relación que existe entre  $R_n$  y este parámetro estadístico, ya que para la niebla de agua destilada los valores de  $I_{rms}$  son cercanos a cero e indican que la capa de productos de corrosión tiene una alta estabilidad, por lo que se esperaría que los valores de  $R_n$  fueran altos, lo cual corresponde con lo que se observa en la Figura 3.1.7.

En lo que se refiere a la niebla con 0.1% de NaCl, los valores de  $I_{rms}$  son mayores, indicando que la estabilidad de la capa de productos de corrosión disminuye y se supondría que los valores de  $R_n$  también disminuirían en relación a los reportados para agua destilada, lo cual se puede ver en la Figura 3.1.7. Para la niebla con 5% de NaCl, el aumento en los valores de  $I_{rms}$  es aún mayor y se presenta la correspondiente disminución en los valores obtenidos de  $R_n$ .

En la Figura 3.1.9 se presentan los resultados del índice de localización y en la Tabla 3.1.1 se muestra la correlación que existe entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada.

Índice de localización	Tipo de corrosión esperada
$0.001 < IL < 0.01$	Corrosión uniforme
$0.01 < IL < 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < IL < 1.0$	Corrosión localizada

Tabla 3.1.1. Correlación entre el índice de localización (IL) y el tipo de corrosión esperada.<sup>31</sup>

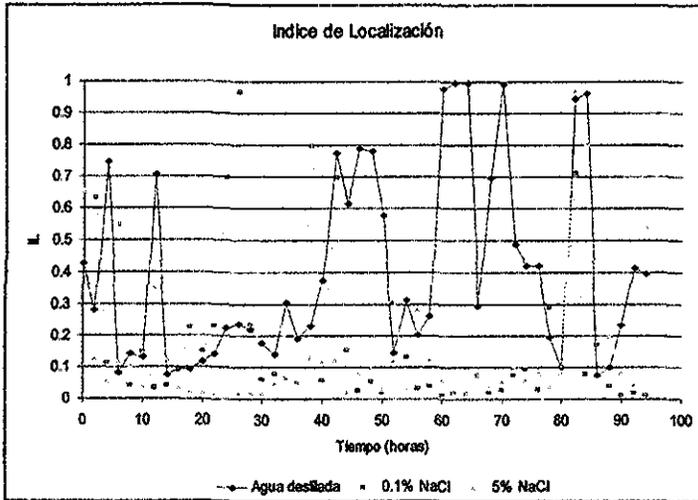


Figura 3.1.9. Gráfica del índice de localización vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.1% NaCl y 5% NaCl.

Relacionando la información contenida en ambas, se tiene que en el caso de la niebla de agua destilada, la corrosión presentada es de tipo localizada, lo cual viene a reforzar lo que ya se mencionó en el análisis de los registros de tiempo que indicaban la presencia de corrosión por *crevice*, lo cual también puede observarse en la Figura 3.1.2.

A primera vista, se puede decir que para la niebla de 0.1% NaCl, así como para la de 5% NaCl, se presentó corrosión mixta en la mayoría de los casos, contando con puntos en los que la corrosión únicamente es de tipo localizado, con valores semejantes a los reportados para la niebla de agua destilada asociados con corrosión por *crevice*. Esto resalta el hecho de que en los tres tipos de niebla se presentó el fenómeno de corrosión por *crevice*, lo cual también queda de manifiesto al realizar el análisis de los registros de tiempo. La existencia de la corrosión mixta se explica con base en el hecho de que al observar las fotografías del MECA después de la prueba en cada atmósfera (Ver Figuras 3.1.5 y 3.1.6) y tomando en cuenta el daño

tan severo que se aprecia, se puede pensar que llegó un momento en que el ataque por picaduras fue tan intenso que existían picaduras sobre toda la superficie del MECA, tomando la apariencia de una corrosión de tipo uniforme, es decir, en la presencia de cloruros se tiene una corrosión localizada por picaduras tan severa que desemboca en corrosión homogénea, restándole importancia a la contribución de la corrosión por *crevice* debida al diseño del MECA como ya se mencionó anteriormente.

En la Figura 3.1.10 se presenta la gráfica semilogarítmica del índice de localización vs tiempo, en la que se observa con mayor claridad que los valores de este parámetro para las dos atmósferas que contenían cloruros se encuentran en su mayoría en el intervalo entre -1 y -2 lo que indica que el tipo de corrosión predominante fue mixto, mientras que para la niebla de agua destilada la corrosión fue localizada de tipo *crevice*.

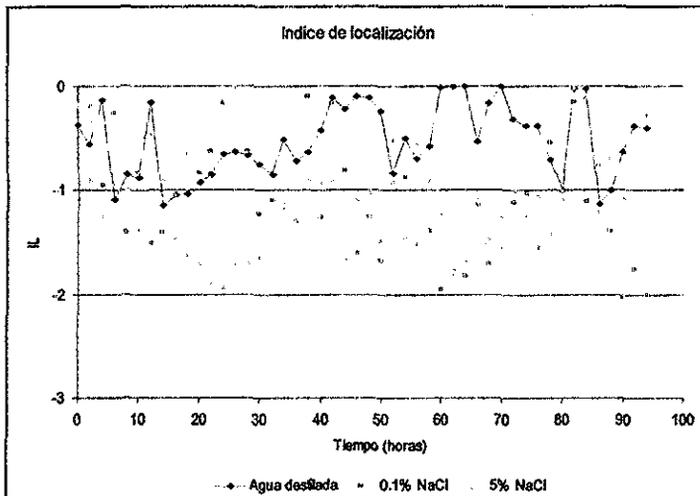


Figura 3.1.10. Gráfica semilogarítmica del índice de localización vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.1% NaCl y 5%

• ALAMBRE SOBRE TORNILLO

La Tabla 3 1 2 contiene los resultados obtenidos con la técnica de alambre sobre tornillo para el par Al-Fe y se puede observar que al relacionar los índices de corrosividad obtenidos con los valores que se reportaron del ICM para la clasificación de las atmósferas, se tiene que la niebla de agua destilada corresponde a una atmósfera en la que se presenta una corrosión despreciable. La niebla de 0 1% NaCl corresponde a una en la que la corrosión será moderada y en la atmósfera de 5% NaCl la corrosión será muy severa.

Esto por un lado, garantiza que con estos tres tipos de niebla se trabajó con atmósferas en las que el tipo de corrosión esperado iba desde despreciable hasta muy severa, cubriendo con esto el intervalo de clasificación de atmósferas contemplado por el I.C.M.; mientras que por otro lado, se observa que estos resultados están muy relacionados con los resultados obtenidos a través de la técnica de ruido electroquímico, la cual, a través del parámetro  $R_n$ , indica que en agua destilada la corrosión esperada es muy pequeña, debido a que este parámetro toma un valor muy alto, en tanto que para las atmósferas que contienen cloruros este parámetro disminuye considerablemente dando lugar a una mayor corrosión en presencia de 0 1% NaCl y más severa con 5% NaCl

	I.C.M	Clasificación	Significado
Agua destilada	0,2920	despreciable	área habitable
0.1% NaCl	2,8851	moderada	zona costera
5% NaCl	21,4530	muy severa	zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena

Tabla 3 1 2 Resultados de la prueba de alambre sobre tornillo para el par Al-Fe expuesto a las nieblas de agua destilada y de cloruros.

### 3.2 ATMÓSFERAS CON SULFATOS

En vista de que los sulfatos no son aniones despolarizantes como lo son los cloruros, se espera que los valores de resistencia en ruido sean significativamente mayores que los obtenidos en las nieblas que contenían cloruros; con respecto a los valores del índice de localización se espera que correspondan sólo a corrosión por *crevice*.

- Ruido electroquímico

Con relación al análisis de los registros de tiempo se observó que los gráficos resultantes son del tipo de los obtenidos en la niebla de agua destilada (ver Figuras 3.1.1, 3.2.1 y 3.2.2) en donde la corrosión se determinó que era principalmente debida al *crevice*, es decir, la mayoría de los gráficos de corriente contra tiempo muestran cambios bruscos seguidos de recuperaciones lentas, solo que en las nieblas que contenían sulfatos, las corrientes involucradas son 2 e incluso 3 órdenes de magnitud mayores a las resultantes en la niebla de agua destilada. Esto se debe a que al agregar el sulfato de sodio, la solución adquiere una mayor conductividad lo cual facilita el transporte del oxígeno hasta los sitios de reacción dando lugar a una mayor corrosión y disminuyendo, en consecuencia, los valores de resistencia en ruido, lo que se puede observar en la gráfica de resistencia de ruido vs tiempo. (Ver Figura 3.2.5)

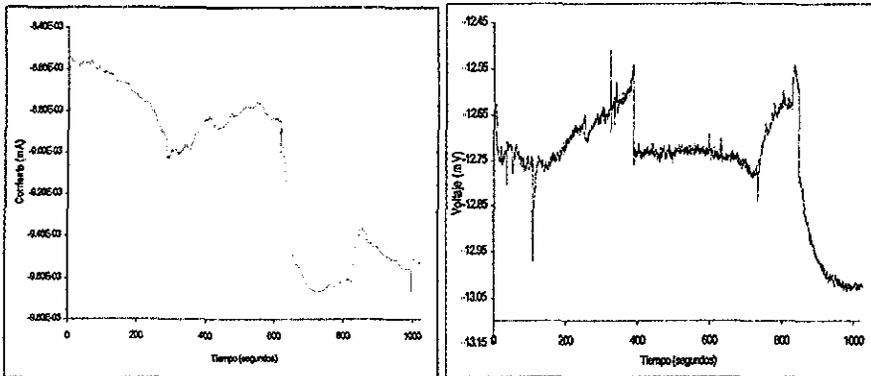


Figura 3.2.1. Gráficos Corriente vs t y potencial vs t en 0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

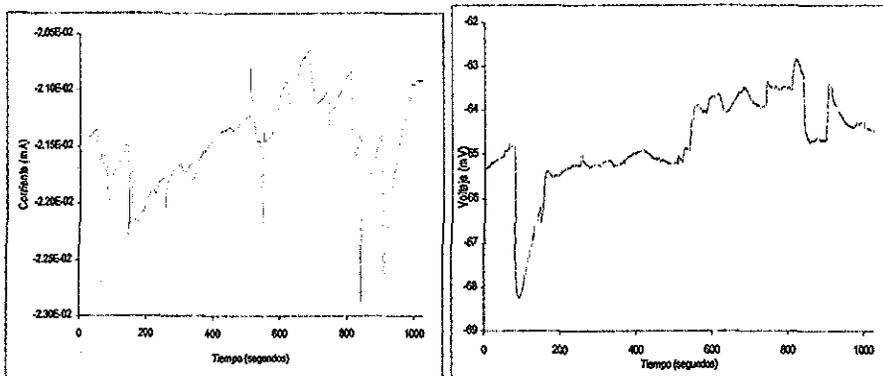


Figura 3.2.2. Gráficos Corriente vs t y potencial vs t en 12.15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Otro aspecto importante es que con ambas concentraciones de sulfatos se observó que la frecuencia con la que aparecían los transitorios asociados a la corrosión por *crevice* era mayor al inicio de la prueba, lo que parece indicar que este proceso de corrosión tiene un gran impacto al principio y que de alguna manera al final de la prueba su contribución es menos importante; el análisis del gráfico del índice de localización también resaltó este comportamiento que se discutirá más adelante.

Las Figuras 3.2.3 y 3.2.4 muestran las fotografías de los MECA al término de la exposición en las nieblas de 0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 12.15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se puede ver que el ataque sufrido por ambos es cuantioso y que al parecer luce como si la corrosión hubiese sido uniforme, ya que no se presentan indicios claros de corrosión por *crevice* como los que se pueden observar en la Figura 3.1.2, la cual presenta la fotografía del MECA que estuvo expuesto en la niebla con agua destilada. Este resultado soporta también la indicación de que al principio de la prueba el mecanismo de corrosión predominante fue de tipo *crevice* pero que al final su contribución ya no es significativa.

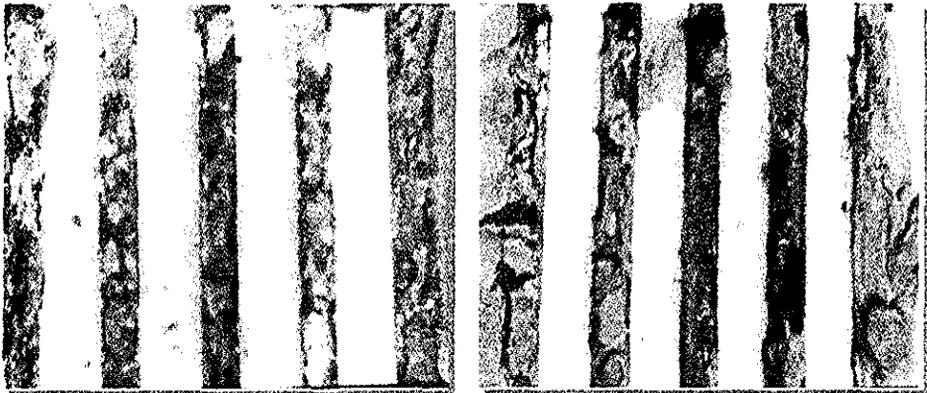


Figura 3.2.3 Foto MECA 0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Figura 3.2.4 Foto MECA 12.15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La Figura 3.2.5 corresponde al gráfico de la resistencia en ruido vs tiempo en las atmósferas con agua destilada, 0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 12.15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Al igual que en el caso de los cloruros, se aprecia una notable diferencia entre los valores de  $R_n$  para la niebla de agua destilada y los correspondientes a las nieblas que contenían sulfatos, lo cual se esperaba basándose en la información obtenida al analizar los registros de tiempo.

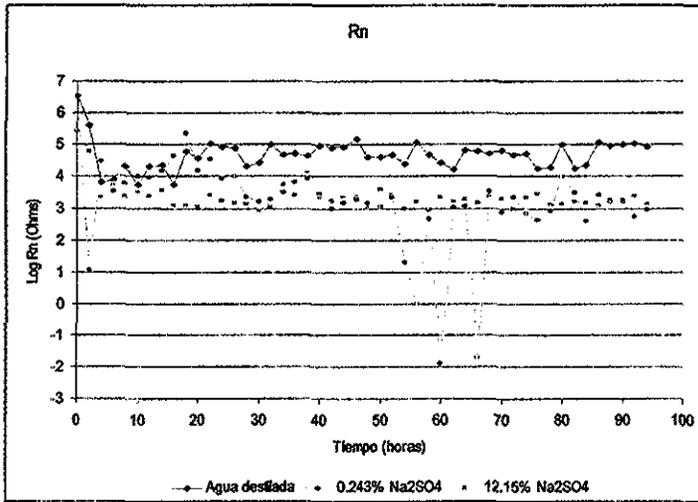


Figura 3.2.5. Gráfica de resistencia en ruido vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

De igual manera que en el caso de cloruros, esto se relaciona con el comportamiento de la raíz cuadrática media de la corriente ya que el aumento en la concentración de sulfatos provoca una mayor inestabilidad en la capa de productos de corrosión.

Los valores promedio de Rn para los cinco tipos de atmósferas se presentan a continuación en la Tabla 3.2.1, mostrando que el valor promedio más alto corresponde a la niebla de agua destilada, seguido por el obtenido en la de 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el cual es un orden de magnitud mayor que el valor de la niebla con 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que es más grande, pero del mismo orden de magnitud de los correspondientes a las nieblas que contenían cloruros, lo cual confirma la hipótesis postulada al inicio de la discusión de los resultados obtenidos en las atmósferas con sulfatos.

Atmósfera	$R_n$ promedio ( $\Omega$ )
Agua destilada	132722.47
0.243% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	83083.92
12.15% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	9002.64
0.1% $\text{NaCl}$	5589.75
5% $\text{NaCl}$	2303.95

Tabla 3.2.1. Valores promedio de  $R_n$  para los cinco tipos de atmósferas.

En la Figura 3.2.6 se presenta el comportamiento de la raíz cuadrática media de la señal de ruido en corriente con respecto al tiempo para las atmósferas con agua destilada, 0.243%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 12.15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

En principio se aprecia que dicho comportamiento es similar al que se observó en las atmósferas que contenían cloruros: la capa de productos de corrosión en agua destilada es muy estable y la presencia del sulfato de sodio contribuye a aumentar la inestabilidad de dicha capa, de manera que mientras mayor sea la cantidad presente de sulfatos es mayor la inestabilidad de la capa, la cual, al ser menos estable facilita el que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción dando como consecuencia una mayor corrosión y esto se ve también reflejado en la disminución de la  $R_n$ .

De nuevo se tiene que la información proporcionada por el parámetro  $R_n$  se puede correlacionar con la que brinda el parámetro  $I_{rms}$ , lo cual al mismo tiempo sirve como evidencia de que la información obtenida por estos medios es reproducible.

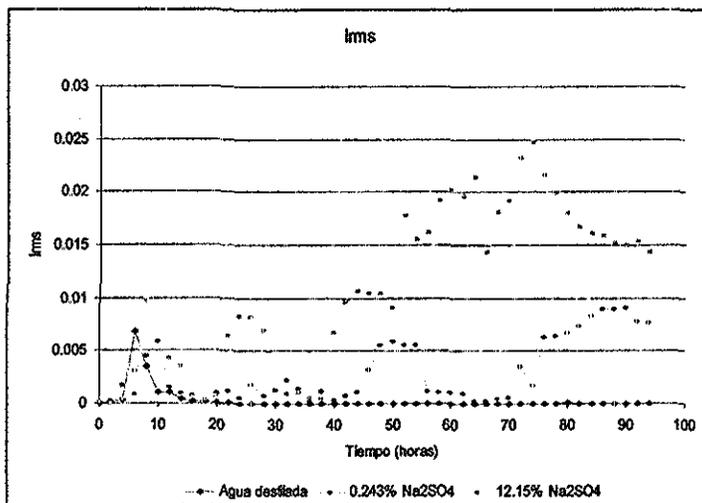


Figura 3.2.6. Gráfica de la raíz cuadrática media de la corriente vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La Figura 3.2.7 muestra cómo varía el índice de localización con respecto al tiempo y a la concentración de sulfatos. Como ya se había analizado para las atmósferas con cloruros, el tipo de corrosión presentada en agua destilada corresponde a corrosión por *crevice* ya que prácticamente todos los valores se encuentran en el intervalo 0.1 - 1.0 el cual, según la información contenida en la Tabla 3.1.1, indica la presencia de corrosión localizada.

Para la niebla con 0.243% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se observa que al comienzo de la prueba se presenta corrosión localizada, de tipo *crevice*, y conforme transcurre el tiempo la corrosión es mixta, contando con puntos en los que la contribución de la corrosión localizada al fenómeno se vuelve muy importante; sin embargo, alrededor de las 76 horas se aprecia claramente que el mecanismo presente es corrosión mixta que tiende más a ser uniforme.

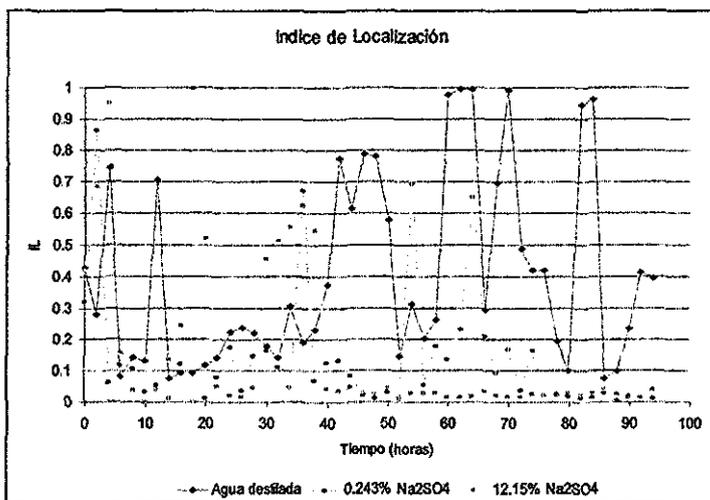


Figura 3.2.7. Gráfica del índice de localización vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En la niebla con 12.15% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se presenta un comportamiento similar, observando al principio de la prueba únicamente corrosión localizada atribuida a corrosión por *crevice*, teniendo después la presencia de corrosión mixta con tendencia hacia la corrosión localizada, pero a las 40 horas la tendencia cambia hacia la corrosión uniforme.

Esto parecería indicar que al principio de la prueba los sitios de *crevice* están muy activos pero conforme transcurre el tiempo pueden quedar cubiertos con los productos de corrosión dando un mayor peso a la corrosión uniforme; el hecho de que ésta se presente primero en la niebla con 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se debe a que debido a la mayor concentración de sulfatos, la conductividad del electrolito presente en la superficie del MECA es mayor, facilitando la formación de los productos de corrosión que cubren el *crevice*.

En la gráfica de la Figura 3.2.6, correspondiente al parámetro  $I_{rms}$ , también se puede apreciar un cambio notorio en su comportamiento a las 76 horas para la niebla con 0.243%  $Na_2SO_4$  y a las 40 horas para aquella con 12.15%  $Na_2SO_4$ .

Con el objeto de visualizar con mayor claridad el tipo de corrosión que se presenta en cada atmósfera, también se incluye en la Figura 3.2.8 la gráfica semilogarítmica del índice de localización vs tiempo correspondiente a los datos obtenidos en la niebla de agua destilada y las dos concentraciones de sulfatos.

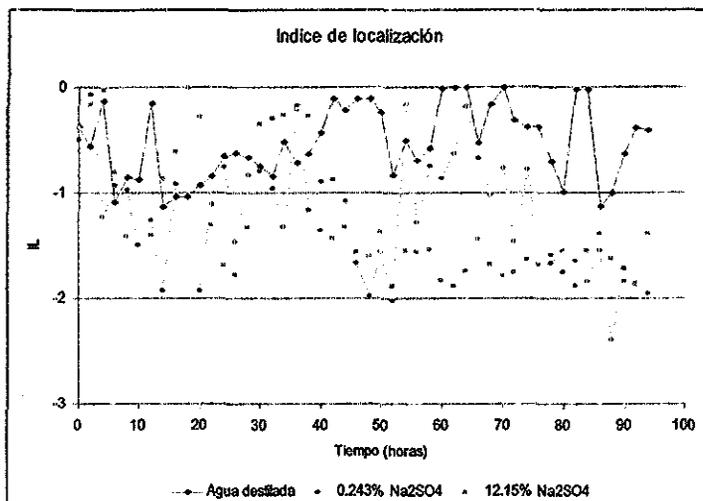


Figura 3.2.8. Gráfica semilogarítmica del índice de localización vs tiempo para la niebla de agua destilada, 0.243%  $Na_2SO_4$  y 12.15%  $Na_2SO_4$ .

• ALAMBRE SOBRE TORNILLO

En la Tabla 3.2.2 se presentan los resultados obtenidos para el par Al-Cu en las atmósferas que contenían sulfatos relacionando el I.C.I. obtenido con la clasificación de los niveles de corrosividad industrial y se puede apreciar que en la niebla de agua destilada se espera una corrosión despreciable, en aquella con 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> una moderada y en la que contenía 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> una corrosión moderadamente severa.

Esta información concuerda con la que se obtuvo a través de la técnica de ruido electroquímico, en la cual la R<sub>n</sub> para agua destilada era la mayor, seguida por la obtenida con 0.243% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y finalmente la R<sub>n</sub> para 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indicando con esto que la mayor posibilidad de corrosión se esperaría con 12.15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sin embargo, esta corrosividad no sería tan severa como en el caso de las atmósferas que tenían la presencia de cloruros.

	I C I	Clasificación	Significado
Agua destilada	0 7481	Despreciable	áreas rurales y suburbanas
0.243% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5193	Moderada	áreas urbanas
12.15% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.4403	moderadamente severa	áreas urbano - industriales

Tabla 3.2.2. Resultados de la prueba de alambre sobre tornillo para el par Al-Cu expuesto a las nieblas de agua destilada y de sulfatos

La Figura 3.2.9 muestra una gráfica de los valores promedio de R<sub>n</sub> obtenidos en los cinco tipos de atmósferas en la que se observa que la resistencia más alta se presenta para la niebla de agua destilada, las nieblas que contenían sulfatos presentan valores intermedios y los valores más bajos corresponden a las nieblas con cloruros

La razón de este comportamiento reside en el hecho de que el agua destilada es un medio no agresivo ya que tiene baja conductividad y no provoca la inestabilidad de la capa de productos de corrosión, al agregar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  la conductividad de la solución aumenta provocando que la corrosión aumente ya que las reacciones de óxido-reducción se pueden llevar a cabo con mayor facilidad.

Al aumentar la cantidad de sal en la solución aumenta la conductividad, la resistencia a la corrosión disminuye y por ende la corrosión es mayor. En el caso de los cloruros, a pesar de que se encontraban presentes en la misma molaridad que los sulfatos, los valores de  $R_n$  resultaron más pequeños que en el caso de estos últimos, debido a que estos aniones, además de aumentar la conductividad de la solución, provocan la inestabilidad de la capa de productos ya que son aniones despolarizantes y es por estas razones que la resistencia a la corrosión disminuye considerablemente.

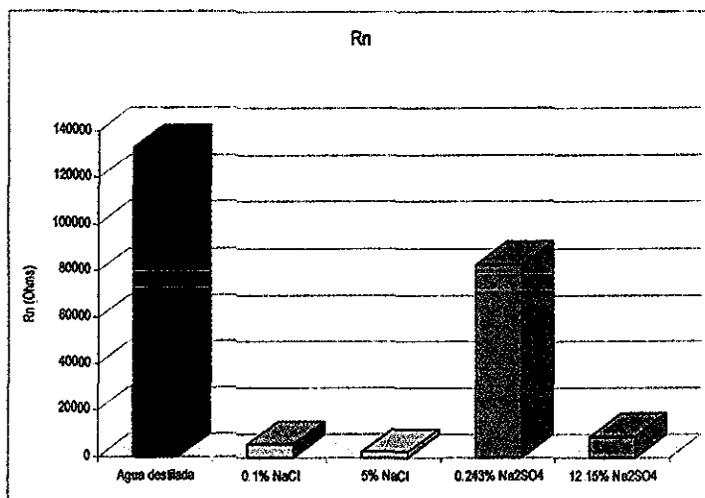


Figura 3.2.9. Gráfica de los valores promedio de  $R_n$  para los diferentes tipos de atmósferas experimentados.

Esta gráfica concuerda totalmente con la que se muestra en la Figura 3.2.10, la cual corresponde a la pérdida de peso experimentada por el par Al-Cu expuesto a los cinco tipos de atmósferas, en la que se aprecia que la menor pérdida de peso se reporta para la niebla de agua destilada, la cual presenta la  $R_n$  más alta; las pérdidas de peso sufridas por este par en las atmósferas con sulfatos es intermedia y corresponde a las atmósferas con un valor de  $R_n$  que se encuentra entre la de agua destilada y las dos de cloruros; finalmente, en las atmósferas que contenían cloruros, se presenta la mayor pérdida de peso, correspondiente a los valores más bajos de  $R_n$ .

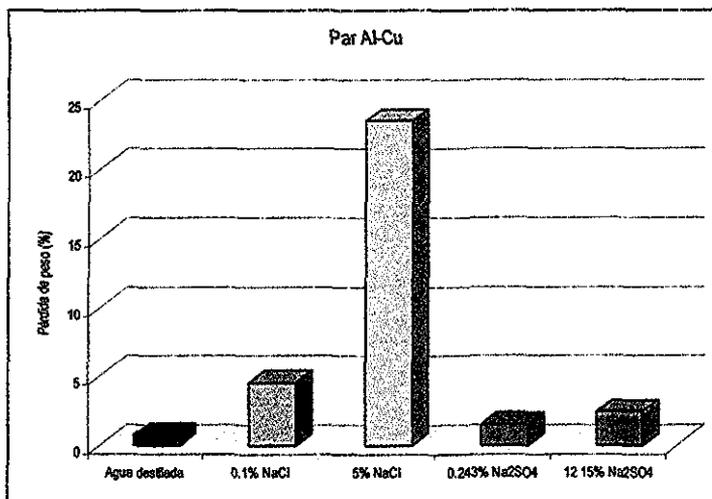


Figura 3.2.10. Resultados de la pérdida de peso del par Al-Cu en los diferentes tipos de atmósferas experimentados.

Estos resultados permiten comprobar que los datos obtenidos a través de la técnica de ruido electroquímico concuerdan muy bien con los que proporciona la técnica de alambre sobre tornillo con la ventaja de que su obtención es más rápida y además proporcionan información acerca de los posibles mecanismos de corrosión que se presentan.

Las Figuras 3.2.11 y 3.2.12 presentan los gráficos de los valores promedio de Irms y del índice de localización. Se puede comprobar que no es posible extraer mucha información de las mismas por lo que se puede decir que no vale la pena analizar el promedio de estos parámetros estadísticos ya que lo valioso de ellos es que permiten analizar el proceso de manera dinámica como se realizó anteriormente.

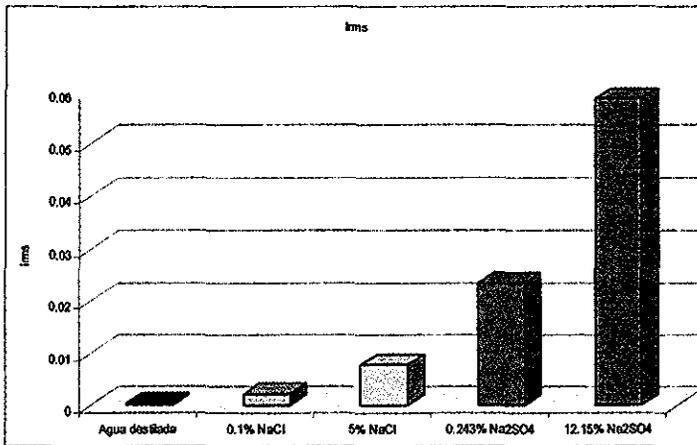


Figura 3.2.11. Gráfica de los valores promedio de Irms para los diferentes tipos de atmósferas experimentados.

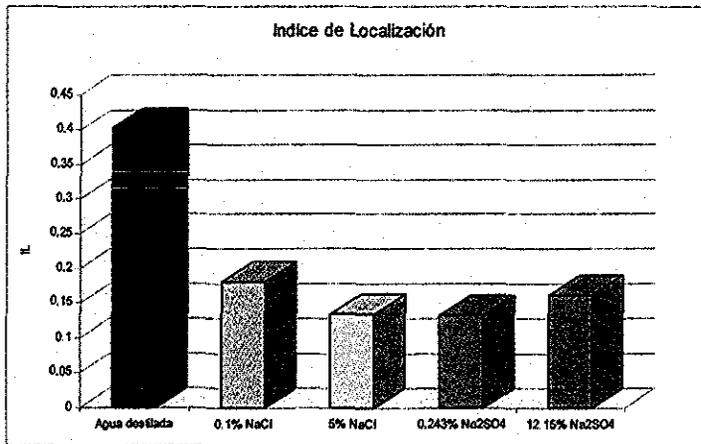


Figura 3.2.12. Gráfica de los valores promedio de IL para los diferentes tipos de atmósferas experimentados.

## CONCLUSIONES

- ◆ La técnica de ruido electroquímico brinda información equivalente a la de alambre sobre tornillo, pero en un tiempo menor, aportando además información sobre la estabilidad de la película y el tipo de ataque.
- ◆ Los datos de la resistencia en ruido y los de la raíz cuadrática media de la corriente se pueden correlacionar de manera que entre ambos soportan la información referente a la estabilidad de la película.
- ◆ El análisis de los registros de tiempo y los datos del índice de localización identifican el tipo de ataque corrosivo y se sustentan mutuamente.
- ◆ Los datos de la resistencia en ruido son inversamente proporcionales a los datos de pérdida de peso obtenidos con el ensayo de alambre sobre tornillo y tuvieron una muy buena correlación

- ◆ Por medio de la técnica de ruido electroquímico se pudo detectar que pequeñas concentraciones de NaCl son suficientes para abatir la resistencia en ruido del acero.
  
- ◆ La presencia de iones cloruro afecta al acero de manera más dramática que los iones sulfato debido a que son aniones despolarizantes.
  
- ◆ El mecanismo de corrosión predominante en las atmósferas que contienen cloruros es corrosión por picaduras, mientras que en la niebla producida con agua destilada y en las de sulfatos la corrosión que se presentó fue localizada de tipo *crevice* debida a la forma de construcción del MECA
  
- ◆ La técnica de ruido electroquímico al ser una técnica no destructiva, que brinda información acerca de los mecanismos de corrosión y que es capaz de determinar la agresividad de una atmósfera en un tiempo mucho menor a las técnicas convencionales, representa una alternativa interesante para el seguimiento de procesos de corrosión en los cuales la aplicación de otra técnica electroquímica es complicada.

## REFERENCIAS

1. S. Flores y E. Palma; "Estimación rápida de la corrosión atmosférica mediante la técnica 'alambre sobre tornillo'"; Capítulo 18, 381-393
2. J. Calderón y C. Arroyave; "Evaluación de la técnica de 'alambre sobre tornillo' en ensayos acelerados de laboratorio"; LATINCORR'98 PAPER No S04-06
3. D. P. Doyle y T. E. Wright, W. H. Ailor, "Atmospheric corrosion", Ed. Wiley, Nueva York, 227-243 (1982).
4. M. Morcillo y S. Feliu, "Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas «alambre sobre tornillo»", *Rev Metal CENIM*, 13, 212-222, (1977)
5. J. Genesca y C. Rodríguez, "Calibración de la agresividad de la atmósfera del suroeste de la ciudad de México", *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8, 81-90, (1992)
6. R. A. Cottis and A. Llewellyn; "Electrochemistry for Corrosion"; UMIST <http://www.cp.umist.ac.uk/lecturenotes/Echem/Electricityfile.html>
7. Robert Cottis and Stephen Turgoose; "Electrochemical Impedance and Noise"; B. C. Syrett, Series Editor; NACE INTERNATIONAL; USA 1999.
8. G. Tres, R. Arriaga, J. M. Malo y J. Uruchurtu; "Evaluación por Ruido Electroquímico de la Corrosión Atmosférica"; LATINCORR'98 PAPER No. S04-11.
9. Yong-Jun Tan; "Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance"; *JCSE*; 1, Paper 11, (1999)
10. A.N. Rothwell and D. A. Eden; "Electrochemical noise techniques for determining corrosion rates and mechanisms"; *CORROSION*; PAPER 223, (1992)
11. F. Mansfeld and H. Xiao; "Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity"; *J Electrochem. Soc.*, 140, (8) 2205-2209 (1993)

12. P. C. Searson y J. L. Dawson; "Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions"; *J. Electrochem Soc.*, **135**, (8), 1908-1915 (1988)
13. M. S. Sherratt, F. P. A. Robinson, M. Tullmin and A. N. Rothwell; "Electrochemical noise measurements on mild and 12% Cr steel in chloride solution"; *British Corrosion Journal*; **29**, (1), 33-37 (1994)
14. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam; "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements"; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, (1) 31-43 (1997)
15. J. F. Chen and W. F. Bogaerts; "The Physical Meaning of Noise Resistance"; *Corrosion Science*, **37** (11) 1839-1842, (1995)
16. A. N. Rothwell and S. A. Eden; "Electrochemical noise data: analysis, interpretation and presentation."; *CORROSION; PAPER 292*, (1992)
17. P. R. Roberge, R. D. Klassen and M. Tullmin; "Electrochemical Noise Analysis for Corrosivity Assessment"; *CORROSION; PAPER 00281*, (2000)
18. Ávila J. y Genesca J.; "Más allá de la Herrumbre", Ed. Fondo de Cultura Económica, Colección: La Ciencia desde México; No. 9, México, 1997.
19. Mariaca, Rodríguez Liboria, Genesca Llongueras Joan, Uruchurtu Cavarin Jorge y Hernández Luis Salvador; "Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)", Ed. Plaza y Valdes, 1999.
20. ASTM B117-97 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Section 3 Volume 03.02 (2000)
21. J. A. González, E. Otero, and C. Cabanas; "Recording polarisation curves in thin electrolyte layers by electrochemical atmospheric corrosion monitors"; *British Corrosion Journal*; **25**, (2), 125-130 (1990)
22. J. A. González, E. Otero, and C. Cabanas; *British Corrosion Journal*; **19**, (2), 89 (1984)
23. N. D. Tomashov; "Theory of corrosion and protection of metal"; Ed. Collier; 367-398; London Macmillan (1966).
24. P. J. Sereda; *ASTM Bull.*, Feb 1958, (228), 53; May 1960, (246), 47.
25. Morcillo y Feliu; "Estudio de la corrosión del acero dulce, zinc y cobre en la atmósfera de Madrid"; *Rev. Metal* **11**, 159-170, (1975)
26. *Metals Handbook*; Volume 1, Tenth Edition; Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys; ASTM International; USA, 1990.
27. ASTM G 116-99. Standard Practice for Conducting Wire-on-Bolt Test for Atmospheric Galvanic Corrosion. Section 3 Volume 03.02 (2000)
28. ASTM G 1-90 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens Section 3 Volume 03.02 (2000)
29. M. Z. Yang, M. Wilmott, and J. L. Luo; "Analysis of the Electrochemical Noise for Localized Corrosion of Type A516-70 Carbon Steel"; *Corrosion*; **54**, (11), 869-876 (1998)
30. J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, J. L. Dawson; "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications"; *ASTM*, (1996)

- 31 R. G. Kelly, M. E. Inman and J. L. Hudson; "Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions"; en "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications"; ASTM STP 1277 (ed), 101-113 (1996)
- 32 D. P. Doyle y H. P. Godard, *Nature*, **200** 4912 (1963).
- 33 D. P. Doyle y H. P. Godard, "Procedures 3<sup>rd</sup>. International Congress on Metallic Corrosion", MIR Publishers, Vol. IV, pp 429-437, Moscow (1969)

## APÉNDICE

### MANUAL DE OPERACIÓN PARA LA CÁMARA DE NIEBLA SALINA ATLAS SF-500

#### I ARRANQUE

##### I 1 Gabinete

1. Verifique que tanto la válvula de drenado de la chaqueta como la válvula de drenado de la cámara de niebla salina estén cerradas.
2. Vacíe el inhibidor de corrosión dentro de la chaqueta, la cantidad de éste depende del tipo de inhibidor utilizado, y posteriormente llene con agua hasta la marca. Asimismo llene con agua el perímetro superior del gabinete.
3. Encienda el interruptor principal de la cámara de niebla salina.
4. En el controlador de temperatura asigne la temperatura de trabajo del gabinete (el valor actual es de 35°C). Para ajustar la temperatura consulte la sección III.
5. Encienda el interruptor de calentamiento del gabinete. El indicador denominado "Cabinet Heaters" debe encenderse.

6. Espere de 3 a 4 horas para que el gabinete alcance la temperatura deseada, en ese momento, el indicador se apagará y encenderá para indicar que los calentadores están trabajando para mantener la temperatura.

## I.2 Torres de Humedad

1. Verifique que las válvulas de drenado de las torres de humedad estén cerradas. También la válvula de paso debe estar cerrada.
2. Quite el tapón del tanque de reserva de agua destilada y llénelo. Una vez que esté lleno, coloque nuevamente el tapón.
3. Abra un poco la válvula de entrada de aire de la torre de humedad 1 para que comience a llenarse.
4. Cuando el nivel esté a la mitad, aumente la presión de la torre de humedad 1 a 5 psi por medio de la válvula de entrada de aire.
5. Abra las válvulas de paso y la que libera la presión de la torre de humedad 2, verificando que la válvula de drenado de la misma esté cerrada para que comience a llenarse hasta cubrir el flotador, ahí se detiene automáticamente el llenado. Cierre la válvula que libera la presión de la torre de humedad 2.
6. En el controlador de temperatura asigne la temperatura de trabajo de la torre de humedad 2 (el valor actual es de 47.7°C). Para ajustar la temperatura consulte la sección III.
7. Encienda el interruptor de calentamiento de la torre de humedad 2, el indicador debe encenderse.
8. Cuando se alcance la temperatura de trabajo se apagará el indicador.
9. Abra la válvula de entrada de aire de la torre de humedad 2 hasta llegar a la presión de trabajo.
10. Asegúrese que la presión de la torre de humedad 1 sea mayor al menos en dos unidades a la presión de la torre de humedad 2. En caso

contrario el nivel de la última no se autoregulará, lo que ocasionaría que no se cierre el circuito eléctrico que sirve para calentar la misma y por consiguiente no se mantendrá la temperatura constante a lo largo de la prueba.

## II. OPERACIÓN

- 1 Prepare la solución de acuerdo a los requerimientos de la prueba
- 2 Llene al reserva interna de solución a través de la válvula de paso de la solución, hasta que el nivel se encuentre dos pulgadas por debajo del borde del recipiente.
- 3 Verifique que el atomizador funcione correctamente; para lo cual debe abrir la válvula de entrada de aire y asegurarse de que haya producción de niebla. En caso contrario consulte el manual de especificaciones del equipo.
- 4 Rote el tubo vertical de la torre de dispersión hasta que los cuatro orificios situados en la base del mismo estén completamente abiertos.
- 5 Ajuste el cono de dispersión de acuerdo a la producción de niebla que desee.
- 6 Introduzca las muestras en la cámara de niebla salina de acuerdo con sus especificaciones
- 7 Cierre el gabinete.
- 8 Abra la válvula de entrada de aire.

**Nota:** Este procedimiento se puede realizar entre el arranque del gabinete y el de la torre de humedad 2.

### III. AJUSTE DE TEMPERATURA

1. Para ajustar el valor de la temperatura de trabajo del gabinete se requiere ir a la PAGINA 19 MENU 1:
  - a) Presione MENU/VAL para seleccionar la página.
  - b) Presione  hasta que aparezca "P 19".
  - c) Presione nuevamente MENU/VAL.
  - d) Presione  hasta que aparezca "P 1".
  - e) Presione nuevamente MENU/VAL.
  - f) Presione  o  para registrar la temperatura deseada.
  - g) Para regresar a la PAGINA 0 MENU 0 presione MENU/VAL, presione  o  hasta que aparezca el valor de 0, presione MENU/VAL nuevamente y  o  hasta que aparezca "0 0".
  
2. Para ajustar el valor de la temperatura de trabajo de la torre de humedad se requiere ir a la PAGINA 20 MENU 1:
  - a) Presione MENU/VAL para seleccionar la página.
  - b) Presione  hasta que aparezca "P 19".
  - c) Presione nuevamente MENU/VAL.
  - d) Presione  hasta que aparezca "P 1".
  - e) Presione nuevamente MENU/VAL.
  - f) Presione  o  para registrar la temperatura deseada.
  - g) Para regresar a la PAGINA 0 MENU 0 presione MENU/VAL, presione  o  hasta que aparezca el valor de 0, presione MENU/VAL nuevamente y  o  hasta que aparezca "0 0".

**Nota:** Este procedimiento se sigue cuando se desea mantener las mismas condiciones durante toda la prueba.

El controlador Chromalox 2030 está diseñado también para controlar procesos que involucran intervalos con diferentes condiciones de trabajo.