



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

**“DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN SENSOR DE CORROSIÓN BASADO EN
RUIDO ELECTROQUÍMICO”**

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

PRESENTA:
VIRGEN JIMÉNEZ BLONDIE IXCHEL

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTOR EXTERNO
DR. JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ AMAYA, UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



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. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

Secretario: DR. EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE

Vocal: DR. JUAN MENDOZA FLORES

1^{er}. Suplente: M. en I. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

2^{do}. Suplente: DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

TUTOR DE TESIS:

DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme seguir superándome en el aspecto profesional y personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología:

Por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de posgrado.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM:

Por concederme una beca complementaria dentro del Programa de Movilidad Internacional de Estudiantes para realizar mi estancia de investigación por 5 meses en la Universidad de Cádiz, España.

A la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado:

Por darme una de las 100 becas del Programa de Becas de Movilidad Académica entre Universidades Andaluzas y Universidades Latinoamericanas para financiar mi estancia en la Universidad de Cádiz, España.

A la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía:

Como patrocinador del Programa de Becas de Movilidad Académica entre Universidades Andaluzas y Universidades Latinoamericanas de la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado.

A la Universidad de Cádiz:

Por haberme aceptado para realizar mi estancia de corta duración en el laboratorio de Corrosión y Protección de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales.

Al Dr. Francisco Javier Botana Pedemonte:

Por darme la oportunidad y todas las facilidades para realizar este trabajo en su laboratorio.

Al Dr. José María Sánchez Amaya:

Infinitamente gracias por ser mi Tutor, por compartir tus conocimientos, por tu dedicación a éste trabajo, por guiarme... pero sobre todo gracias por tu amistad.

Al M. en I. Carlos Alberto González:

Por una vez más guiarme, gracias por tu disposición y comentarios, esto no hubiera sido lo mismo.

DEDICATORIAS

A Víctor:

Por todo el apoyo que me has brindado, por tu comprensión, por tu amor, por ser como eres, doy gracias a la vida que me dio la oportunidad de caminar a tu lado.... Te amo.

A mi mamá y hermana:

Que creyeron en mí a pesar del tiempo y es algo que les debía por el esfuerzo que nos tomó, por las ilusiones implicadas y sueños cumplidos.

Las quiero

A mis amigas:

A pesar de la distancia, siempre me dieron ánimos para seguir y concluir, gracias por sus consejos, gracias por estar ahí.

A todas las personas que intervinieron en la realización de éste trabajo.

INDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO I. OBJETIVOS2
CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN4
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES	
III.1 Ruido electroquímico7
III.2 Inicio y desarrollo del ruido electroquímico10
III.3 Ventajas y desventajas del ruido electroquímico13
III.4 Origen del ruido electroquímico en sistemas corrosivos14
III.5 Configuración experimental para la medida de EN19
III.6 Influencia del área22
III.7 Asimetría de los electrodos de trabajo24
III.8 Análisis de ruido electroquímico25
III.9 Análisis de EN mediante métodos estadísticos28
III.9.1 Deriva28
III.9.2 Media32
III.9.3 Varianza33
III.9.4 Desviación estándar34
III.9.5 Raíz cuadrática media35
III.9.6 Momentos estadísticos36
III.9.7 Sesgo37
III.9.8 Curtosis39
III.9.9 Coeficiente de variación41
III.9.10 Índice de localización42
III.9.11 Factor de picaduras43
III.10 Resistencia en Ruido (Rn)44
III.11 Curvas de probabilidad acumulada (p)46
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
IV.1 Caracterización del acero48
IV.2 Preparación de sensores49
IV.3 Preparación de solución de exposición52
IV.4 Eliminación de oxígeno52
IV.5 Preparación del dispositivo para el control de la temperatura53
IV.6 Evaluación del sistema mediante técnicas electroquímicas55
IV.7 Matriz experimental57
CAPÍTULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	
V.1 Análisis metalográfico y químico del acero bajo carbono 101860
V.2 Estudio de corrosión de acero bajo carbono 1018 mediante EN61
V.2.1 Influencia de la cantidad de los electrodos de trabajo en el sensor61
V.2.2 Influencia del electrodo de referencia, Ag/AgCl vs. Acero 101867
V.2.3 Influencia de la cantidad de oxígeno presente en el sistema70

V.2.4 Influencia de la cantidad de oxígeno presente en el sistema73
V.2.5 Influencia de la concentración de NaCl en sistema aireado75
V.2.6 Influencia de la concentración de Cloruros con solución deaireada de forma mecánica previo al ensayo78
V.2.7 Influencia de la concentración de NaCl con solución deaireada durante toda la prueba.81
V.2.8 Influencia de la concentración de Cloruros en una solución aireada durante todo el ensayo.84
V.2.9 Influencia de inhibidor87

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES94

CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA97

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Procesos de corrosión, internos y externos, que pueden ocurrir en un tanque de almacenamiento4
Figura 2. Corrosión interna en el fondo de un tanque6
Figura 3. Esquema del dispositivo experimental descrito en [6,27,28] para la medida simultánea del ruido de potencial y de corriente11
Figura 4. Representación esquemática del origen del ruido de potencial en un metal que se corroe por picaduras16
Figura 5. Representación esquemática del origen del ruido de corriente de muestras de un metal que se corroe por picaduras17
Figura 6. Evolución de los valores de E y I en las etapas descritas en las figuras 4 y 518
Figura 7. Configuraciones experimentales propuestas en la bibliografía [3,4,6,27,28,36] para: (I) Medida de E con control de I; (II) Medida de I con control de E; (III) Medida simultánea de E y I20
Figura 8. Distribución de datos en señales con distintos valores de sesgo: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo37
Figura 9. Distribución de datos en señales con distintos valores de curtosis: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo40
Figura 10. Sensor 1 (S1), 10 barras, 2WE, pintura como recubrimiento50
Figura 11. Sensor 2 (S2), 12 barras en total, 4WE, pintura como recubrimiento50
Figura 12. Sensor 3 (S3), 3 barras, 1WE, pintura como recubrimiento51
Figura 13. Sensor 4 (S4), 12 barras, 4WE, epóxico como recubrimiento52
Figura 14. Dispositivo para la eliminación de oxígeno con nitrógeno53
Figura 15. Dispositivo para el control de temperatura54
Figura 16. Dispositivo del montaje de la celda electroquímica, dentro de la caja de Faraday54
Figura 17. Conexión de la celda electroquímica con el Potenciostato y la computadora55

Figura 18.	Microestructura del acero bajo carbono 1018 atacado con Nital al 5% durante 10 seg, vista a 500X mediante el microscopio invertido60
Figura 19.	Arreglo de conexión en los sensores62
Figura 20.	Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor.66

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1.	Matriz experimental para la evaluación de los sensores de corrosión57
Tabla 2.	Composición química del acero bajo carbono 1018 mediante la técnica de espectrofotometría de emisión de chispa60

RELACIÓN DE GRÁFICAS

Gráfica 1.	Corriente media \bar{I} de un acero bajo carbono 1018 sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor63
Gráfica 2.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn) de un acero bajo carbono 1018 sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor64
Gráfica 3.	Rp de acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor65
Gráfica 4.	Valores de \bar{I} (corriente media) de acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).68
Gráfica 5.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn) de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).69
Gráfica 6.	Valores de Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).70
Gráfica 7.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno durante toda la prueba y deaireando la solución con nitrógeno durante toda la prueba).71

Gráfica 8.	Valores de Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno durante toda la prueba y deaireando la solución con nitrógeno durante toda la prueba72
Gráfica 9.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno previo al ensayo y deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo)74
Gráfica 10.	Rp (Resistencia a la polarización) de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno previo al ensayo y deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo)75
Gráfica 11.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl a diferentes concentraciones. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), con el oxígeno normal presente en la solución76
Gráfica 12.	Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl a diferentes concentraciones. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), con el oxígeno normal presente en la solución77
Gráfica 13.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo79
Gráfica 14.	Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo80
Gráfica 15.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno durante todo el ensayo82
Gráfica 16.	Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno durante todo el ensayo83

Gráfica 17.	Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), aireando la solución durante todo el ensayo85
Gráfica 18.	Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), aireando la solución durante todo el ensayo86
Gráfica 19.	PRn de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt e inhibidor a diferentes concentraciones. Influencia del inhibidor NaNO ₂ a diferentes concentraciones (sin inhibidor, 0.1% y 1%)88
Gráfica 20.	Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt e inhibidor a diferentes concentraciones. Influencia del inhibidor NaNO ₂ a diferentes concentraciones (sin inhibidor, 0.1% y 1%).89

I. OBJETIVOS

OBJETIVOS

La motivación de este trabajo es el diseño y evaluación de un sensor de corrosión para el estudio de los procesos de corrosión de tanques de almacenamiento, especialmente la corrosión interna que tiene lugar en el fondo de los tanques, por soluciones acuosas que pueden contener iones cloruro.

Objetivo general

Diseñar y evaluar un sensor de corrosión basado en ruido electroquímico.

Objetivos específicos

- Minimizar o reducir la asimetría en el sensor de ruido electroquímico
 - Influencia de la cantidad de electrodos de trabajo en el sensor

- Comparar los datos de ruido electroquímico con los obtenidos con la técnica electroquímica de R_p , con el fin de analizar la sensibilidad del sensor al exponerlo a diferentes medios.
 - Influencia del electrodo de referencia.
 - Influencia de la concentración de oxígeno presente en el sistema.
 - Influencia de la concentración de cloruros en el sistema.
 - Influencia de la concentración del inhibidor.

II. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Con el presente trabajo de investigación, se tiene la finalidad de diseñar un sensor que tenga la capacidad de evaluar la corrosión en el interior de un tanque de almacenamiento de hidrocarburos (AST), como el que se muestra en la Figura 1.^{Ref. 1}

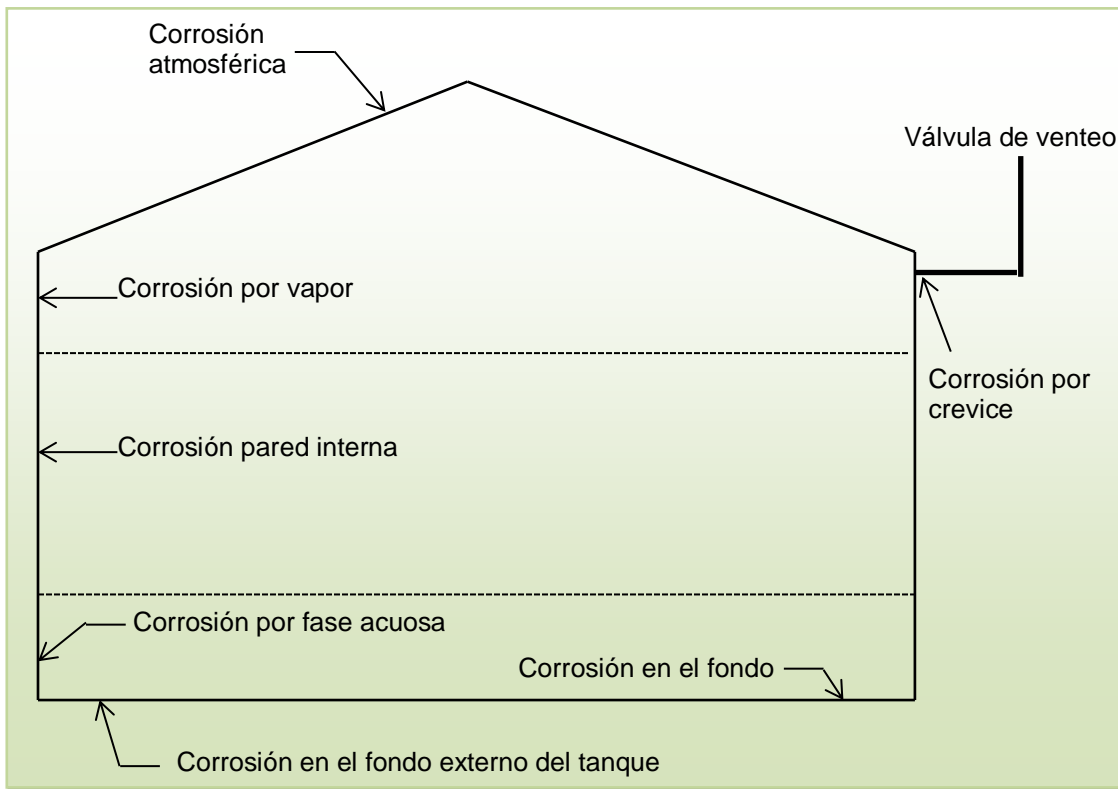


Figura 1. Procesos de corrosión, internos y externos, que pueden ocurrir en un tanque de almacenamiento.

En el interior de dichos tanques se pueden presentar diferentes tipos de corrosión, como son:

- Corrosión uniforme (general),
- Corrosión por crevice (hendiduras),
- Corrosión localizada,

Al igual, debe existir diferentes condiciones químicas, físicas y ambientales para que se presente la corrosión, como:

- La corrosión que se tiene en fase vapor puede ocurrir en las áreas del interior de los tanques expuestas a los gases de los productos almacenados y puede dar lugar a corrosión uniforme, por crevice y localizada, dependiendo de la temperatura y de las características del material almacenado.
- Otro tipo lo constituye la corrosión en la pared interna del tanque cuando éste almacena productos de naturaleza corrosiva. Los tipos o formas de corrosión que se presentan son la general o uniforme y la corrosión localizada.

En la interfase líquido/gas que se produce en el interior del tanque, la velocidad de corrosión puede aumentar debido a que los gradientes de concentración de oxígeno o humedad varía con la profundidad en el líquido. La corrosión en fase acuosa puede ocurrir cuando los productos derivados del petróleo están contaminados con agua y ésta se asienta, dando como resultado la formación de una capa de agua en el fondo del tanque, como se muestra en la Figura 2. Aunque el producto puede no ser corrosivo, la presencia de contaminantes como lodos y depósitos pueden dar lugar a la corrosión interna del fondo y de las paredes del tanque, siendo las formas típicas de corrosión que se presentan; la corrosión uniforme, por hendiduras (crevice) y localizada. Adicionalmente y bajo condiciones anaerobias pueden presentarse problemas de corrosión bacteriana o CIM, corrosión influenciada por microorganismos.^{Ref. 1}

Los problemas de corrosión interna se pueden complicar por las tensiones que el metal sufre por las fluctuaciones en el nivel del líquido almacenado.

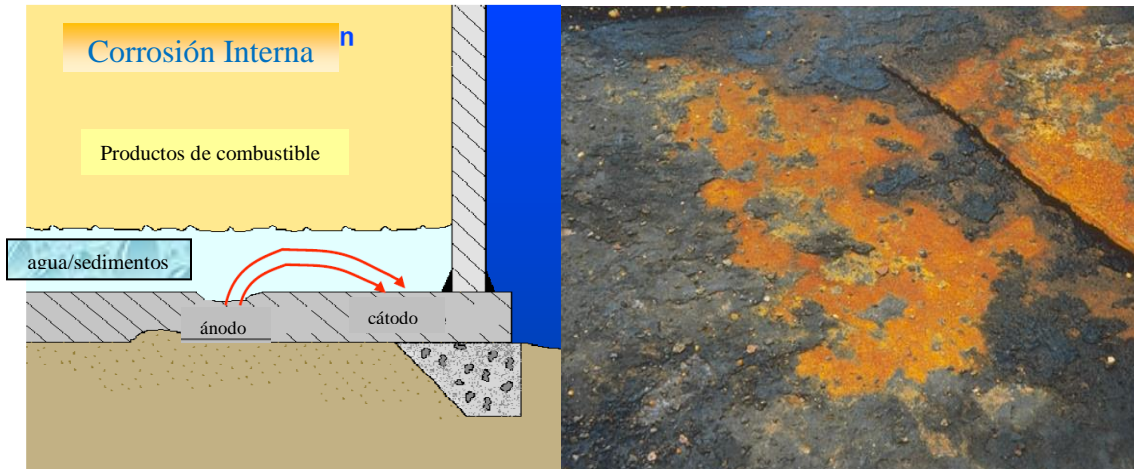


Figura 2. Corrosión interna en el fondo de un tanque

Normalmente la parte del fondo del tanque contiene una solución acuosa que a mayor salinidad mayor es el contenido de iones que pueden conducir corriente eléctrica por lo que se le denomina que es una solución de baja resistividad y es donde este trabajo se enfoca para el estudio de los alcances o limitaciones del sensor propuesto. La parte intermedia del sistema multifásico es de mayor resistividad y depende del tipo de hidrocarburo. ^{Ref. 1}

III. ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

III.1 Ruido electroquímico

El ruido electroquímico (Electrochemical Noise, EN), es una técnica instrumental desarrollada para el estudio de procesos de corrosión. Esta técnica presenta la gran ventaja, frente a otras técnicas electroquímicas, de no ser perturbativa, es decir, permite obtener información del sistema sin que sea necesario polarizar el sistema de estudio.

La aplicación del EN para el estudio de procesos de corrosión puede dividirse en dos etapas. La primera consiste en registrar las señales de EN generadas por el sistema objeto de estudio. Esta etapa se denomina habitualmente “medición de ruido electroquímico”. La segunda etapa consiste en obtener información relacionada con los fenómenos de corrosión a partir de las señales registradas y se suele denominar "análisis de ruido electroquímico”.

Una de las técnicas electroquímicas usadas para la investigación de la corrosión es el análisis de ruido electroquímico (ENA), dado que no es necesario aplicar señales externas para la colección de datos experimentales. Por lo tanto el ENA es de gran interés para los estudios de corrosión, especialmente si se considera el beneficio adicional de que el costo de la instrumentación es reducido sustancialmente en comparación con otras técnicas más populares. En general se necesita un ZRA (amperímetro de resistencia cero) y uno o dos voltímetros bajo el control de una computadora.

Las medidas experimentales están formadas por distintos componentes. En condiciones ideales, las fluctuaciones que aparecen en los registros de ruido electroquímico son generadas por el sistema químico estudiado. No obstante, en ocasiones, pueden aparecer fuentes de ruido externas, generadas normalmente

por los equipos de medida o fuentes de interferencia como la red eléctrica que se manifiestan a través de la superposición de señales extrañas sobre las propias señales generadas por el sistema corrosivo.

Las técnicas electroquímicas se caracterizan por presentar fluctuaciones en los valores medidos experimentalmente. Este sería el caso de los registros de potencial de corrosión en función del tiempo. Antes de los años 70's, se pensaba que estas fluctuaciones eran provocadas exclusivamente por errores experimentales, sin embargo, posteriormente, se comprobó que a partir del análisis de dichas fluctuaciones era posible obtener información relacionada con el sistema estudiado. El estudio de este tipo de fluctuaciones constituyó una nueva técnica a la que se le denominó "Ruido Electroquímico" (EN).^{Ref. 2}

El término "Ruido Electroquímico" fue designado para describir las fluctuaciones espontáneas de potencial de corrosión con el tiempo. Esta técnica de medida surgió al estudiar sistemas en los que las variaciones de potencial de corrosión a circuito abierto pudieron relacionarse directamente con la existencia de fenómenos de corrosión localizada. Posteriormente, esta técnica se ha empleado para identificar cambios en los mecanismos de corrosión de diferentes materiales en diversos medios corrosivos.^{Ref. 3}

La mejora de las técnicas de medida permitió que pudieran registrarse simultáneamente las señales de ruido de potencial y corriente, lo que hizo posible que la técnica se siguiera desarrollando. De esta forma, en la actualidad, EN es una técnica que engloba el registro y el análisis de señales electroquímicas de potencial y de corriente. Así, el ruido electroquímico puede registrar simultáneamente las fluctuaciones del potencial de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, y las fluctuaciones de la corriente que fluye entre dos electrodos de trabajo.^{Ref. 4,5}

Los estudios llevados a cabo a lo largo de los últimos 30 años han puesto de manifiesto que los datos de EN se pueden relacionar con los obtenidos mediante

otras técnicas electroquímicas, como la resistencia de polarización o la espectroscopia de impedancia electroquímica.^{Ref. 6} La existencia de esta correlación ha permitido que la técnica EN sea considerada como una herramienta útil para el seguimiento de distintos tipos de procesos corrosivos.^{Ref. 4,7}

III.2 Inicio y desarrollo del ruido electroquímico

Los primeros trabajos de EN se centraron en el estudio de las fluctuaciones del potencial electroquímico para seguir el comportamiento frente a la corrosión de distintos materiales.^{Ref. 8-11} En estos primeros trabajos, la medición del potencial de corrosión permitieron estudiar procesos espontáneos, como disolución del metal, evolución de hidrógeno o la erosión del electrodo bajo los efectos del electrolito.^{Ref. 3} El empleo del ruido electroquímico para estudios de corrosión fue descrito por primera vez por Iverson^{Ref. 12,13} y simultáneamente por Tyagai^{Ref. 14-19} en 1967.

Posteriormente, Blanc^{Ref. 8,9} llevó a cabo algunos estudios de ruido electroquímico de procesos de disolución anódica y electrodeposición. Durante este periodo se revisaron aspectos prácticos del ruido electroquímico de procesos de cavitación y de picaduras. Estos trabajos permitieron a Hladky desarrollar una patente en 1981^{Ref. 20}, en la que se resaltaba que para la medición de EN, no era necesario perturbar el sistema mediante la imposición de una señal de corriente o potencial. Esta propiedad constituye la gran ventaja del EN frente a otras técnicas electroquímicas.

En 1983 se incrementó notablemente el interés por el EN^{Ref. 21}, tras descubrirse que también se podían estudiar las fluctuaciones de corriente^{Ref. 22-24}. Inicialmente, se detectó la existencia de transitorios individuales de corriente asociados con la aparición de picaduras metaestables^{Ref. 25}. Posteriormente, los esfuerzos se encaminaron a interpretar las señales de ruido de corriente, que se generan al unir eléctricamente dos electrodos de materiales nominalmente

idénticos. Estos estudios permitieron a Eden describir el método y el instrumental necesarios para detectar procesos de corrosión localizada usando medidas de ruido de corriente ^{Ref. 26}. En la Figura 3 se muestra un esquema del dispositivo experimental descrito por Eden para la medida simultánea del ruido de potencial y de corriente. En este arreglo, el amperímetro de resistencia cero (ZRA), permite registrar la corriente entre dos electrodos de trabajo (WE1 y WE2), y el voltímetro (V) mide la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y un electrodo de referencia (RE).

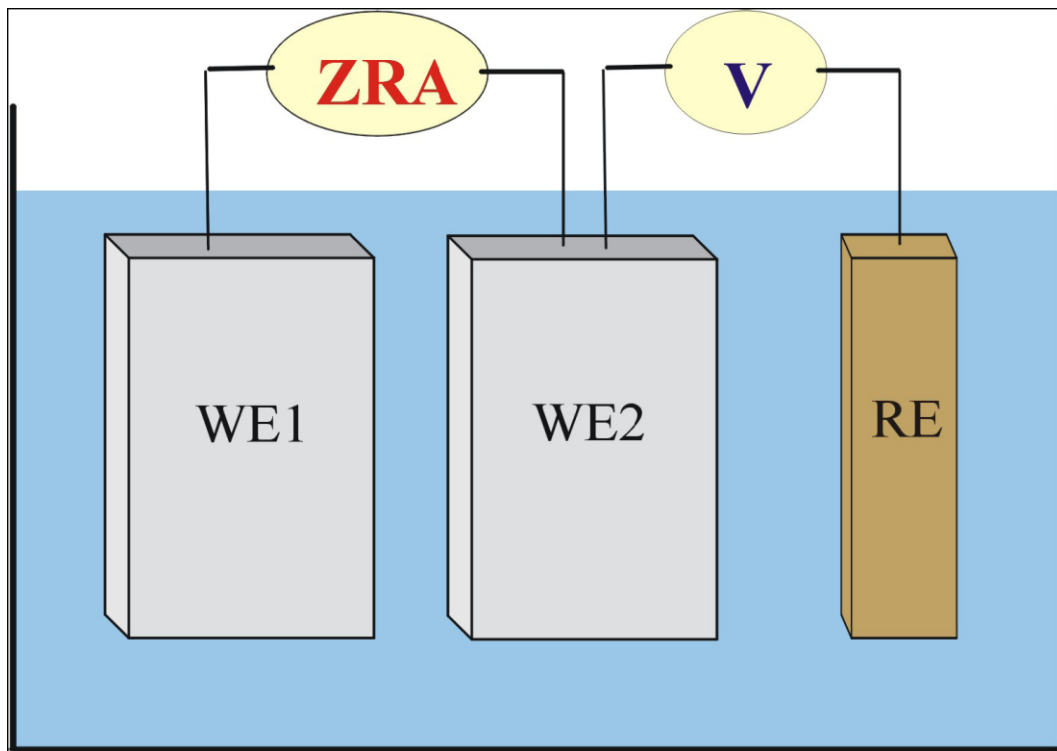


Figura 3 – Esquema del dispositivo experimental descrito en [6,27,28] para la medida simultánea del ruido de potencial y de corriente.

En 1986, se publicaron algunos trabajos que pusieron de manifiesto que el estudio simultáneo de señales de ruido de corriente y de potencial proporciona mayor información que las mediciones de E y I por separado. Por esta razón, se comenzaron a desarrollar parámetros de análisis de EN que tenían en cuenta

ambas señales, como la resistencia de ruido electroquímico, y más adelante, la impedancia de ruido electroquímico. Estas herramientas de análisis fueron patentadas por Eden ^{Ref. 26}, aunque posteriormente se realizaron ciertas modificaciones para mejorarlas ^{Ref. 7}. El concepto de impedancia de ruido fue desarrollada con mayor profundidad por el propio Eden en 1991, cuando describió el método y los equipos necesarios para obtener espectros de impedancia electroquímica utilizando señales de ruido electroquímico de corriente y potencial. ^{Ref. 3}

Hasta los 90's, el progreso de la técnica de EN fue relativamente lento por dos razones principales: por un lado, la información aplicada no se había desarrollado suficientemente y por otro, los resultados que se habían obtenido hasta esa fecha parecían aleatorios e irreproducibles. ^{Ref. 21} Fue en estos años cuando se comercializaron los primeros aparatos para medir EN y dar seguimiento de los fenómenos de corrosión. ^{Ref. 29} El auge en la producción de los equipos de medición de EN, junto con el rápido desarrollo de los sistemas informáticos facilitó el registro y la evaluación de los datos de EN. Por otro lado, los bajos niveles de reproducibilidad de los ensayos de EN pudieron ser explicados al aceptarse que en los procesos de corrosión podían aparecer componentes aleatorias. Esto suponía aceptar que cuando un metal se corroe, pueden coexistir proceso con cinética determinista o predecible y fenómenos aleatorios o estocásticos y por tanto, impredecibles. ^{Ref. 30}

Superadas las primeras etapas de desarrollo de la técnica, en la actualidad, los trabajos de EN se orientan hacia el estudio de sistemas complejos. Ejemplos de sistemas corrosivos que presentan una alta dificultad son los que implican un flujo del electrolito, ^{Ref. 31} medios corrosivos con distintas fases, ^{Ref. 32} procesos de corrosión-erosión ^{Ref. 33} o procesos de biocorrosión. ^{Ref. 34,35}

Otra línea de trabajo dentro de la técnica, se orienta hacia la mejora de las herramientas de análisis, con el objetivo de obtener la mayor información posible

de los datos de EN. Así, en los últimos años se ha consolidado el empleo de Transformadas de Fourier, Transformadas de Wavelet, Teoría del Caos y la Teoría del Ruido de Disparo.

Es importante citar que una de las líneas de investigación a la que viene prestándose más interés es a la aplicación de la técnica al sector industrial. El objetivo de estos trabajos es utilizar el EN para el desarrollo de métodos de seguimiento y control de la corrosión de materiales en servicio (Corrosion Monitoring o simplemente Monitoring). ^{Ref. 3,6}

III.3 Ventajas y desventajas del ruido electroquímico

Las técnicas electroquímicas convencionales son técnicas de estímulo-respuesta, en las que es necesario polarizar el sistema para obtener la información deseada. Así, los métodos potenciodinámicos y potenciostáticos perturban el potencial del sistema para registrar su respuesta en corriente, mientras que los métodos galvanostáticos y galvanodinámicos modifican la intensidad de corriente del sistema, para registrar su respuesta en potencial.

La técnica de Ruido Electroquímico presenta la ventaja, frente a las técnicas convencionales, de que la información se obtiene sin necesidad de perturbar el sistema, por lo que el proceso de medida no modifica la evolución natural del sistema corrosivo estudiado. Esta característica hace que el ruido electroquímico sea especialmente interesante para el estudio de sistemas con baja impedancia, ya que estos sistemas son muy sensibles a modificaciones externas del potencial de corrosión si se empleara la técnica de polarización lineal o EIS. Esto hace que el ruido electroquímico sea la única técnica electroquímica que permite estimar los mecanismos y la velocidad de corrosión sin necesidad de perturbar externamente los sistemas estudiados.

Sin embargo, el ruido electroquímico también presenta ciertos inconvenientes respecto a otras técnicas de medida. Por ejemplo, desde un punto de vista experimental, la configuración de medida estándar, Figura 3, requiere el empleo de dos electrodos de trabajo idénticos, requisito que no siempre se puede satisfacer. Por otra parte, como esta técnica es relativamente reciente, las herramientas empleadas para el procesado de datos se encuentran aún en vías de desarrollo. ^{Ref. 7,36} Además, ciertos procedimientos de análisis de señales presentan una alta complejidad, por lo que no son fáciles de aplicar ni interpretar. ^{Ref. 2} Pero para una correcta medida y análisis existe la norma estandarizada, ASTM G 199-90 “Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement”.

III.4 Origen del ruido electroquímico en sistemas en corrosión

Para entender cómo se genera el ruido electroquímico a partir de reacciones electroquímicas, se presenta un ejemplo ilustrativo, en el que se analizan los fenómenos que ocurren cuando un metal se sumerge en un medio corrosivo. Inicialmente se estudia el origen del ruido de potencial, es decir, los procesos químicos que producen modificaciones en los valores del potencial de corrosión, Figura 4. Posteriormente, se analiza cómo las reacciones de corrosión provocan fluctuaciones en los valores de corriente, Figura 5. En la Figura 6 se ha representado la evolución de los valores de E y I en las etapas (I) a (III) de las Figuras 4 y 5. ^{Ref. 2}

Para analizar el origen del ruido de potencial, se considerarán los procesos corrosivos que se presentan en la Figura 4. En la Figura 4 (I) se incluye un esquema del dispositivo experimental que permite registrar la evolución de los valores de potencial. Este dispositivo está formado por un electrodo de referencia (RE), un electrodo de trabajo (WE) y un voltímetro que registra la diferencia de potencial entre WE y RE. Se considera que en el estado inicial del sistema, existe un equilibrio electroquímico en la interfase, Figura 4 (I). En este ejemplo, se

asume que en el electrodo de trabajo se produce corrosión por picaduras metaestables en dos etapas. En la primera etapa se produce una picadura, Figura 4 (II). En esta etapa, los átomos metálicos se oxidan pasando a la disolución en forma de cationes, provocando un aumento en los electrones libres del metal. Este aumento de electrones libres en el metal, provoca una disminución en el valor del potencial, Figura 6. En una segunda etapa, el agente oxidante consume el exceso de electrones libres del metal, Figura 4 (III). Este proceso constituye la reacción catódica, que provoca un aumento en los valores del potencial, Figura 6. ^{Ref. 2}

En un periodo de exposición prolongado se producen un gran número de reacciones anódicas, Figura 4 (II) y catódicas, Figura 4 (III), lo que genera una serie de fluctuaciones en la evolución de los valores del potencial. Estas variaciones del potencial constituyen el origen del ruido electroquímico del potencial. Esta explicación parte de la hipótesis de que las reacciones anódicas y catódicas pueden ocurrir en distintos periodos de tiempo.

Por otra parte, para entender el origen del ruido de corriente hay que tener presente que las reacciones catódicas y anódicas, además de estar separadas en el tiempo, pueden estar separadas en el espacio. Esto es debido al carácter heterogéneo de las superficies metálicas que hace que las reacciones catódicas y anódicas se puedan producir en distintas zonas de la superficie.

En el ejemplo analizado en la Figura 5 se ha empleado la disposición experimental descrita en la Figura 3, que es la más utilizada para la medida de ruido electroquímico de corriente. ^{Ref. 6,27,28} Esta disposición permite que los electrones puedan fluir libremente entre los electrodos de trabajo. Así, la concentración de electrones tiende a ser la misma en ambos electrodos de trabajo, igualándose sus potenciales electroquímicos.

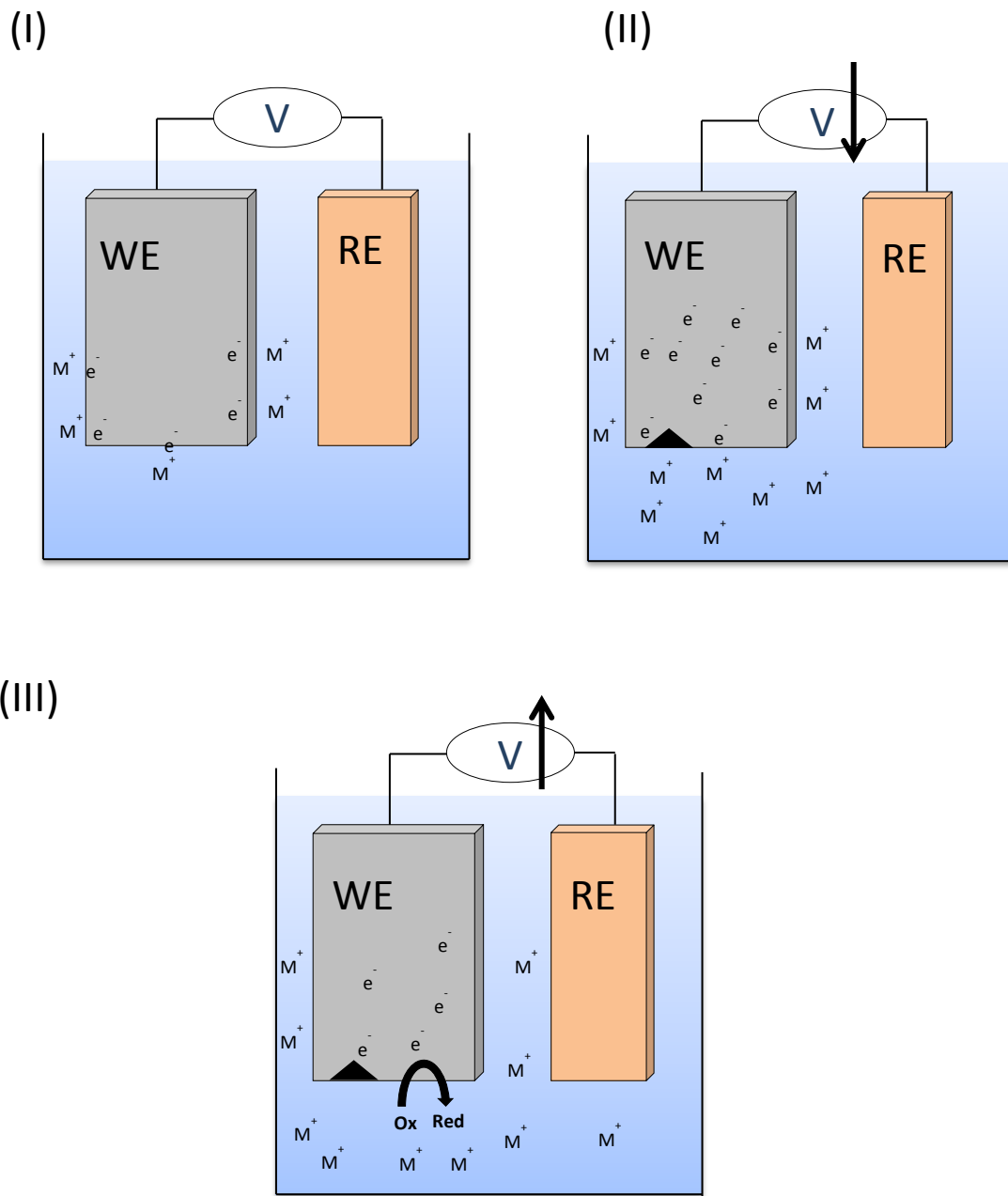


Figura 4.- Representación esquemática del origen del ruido de potencial en un metal que se corroe por picaduras.

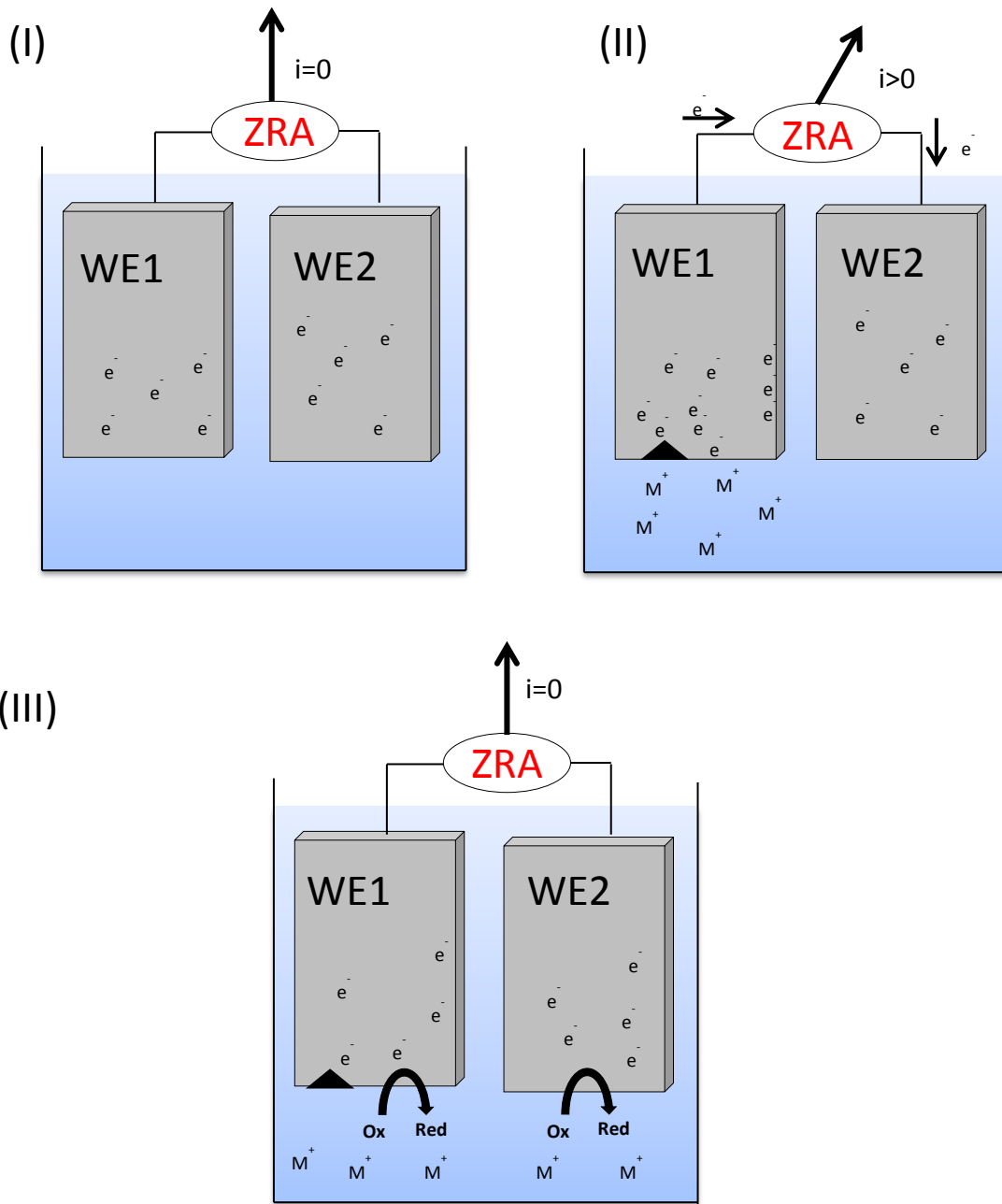


Figura 5.- Representación esquemática del origen del ruido de corriente de muestras de un metal que se corroe por picaduras.

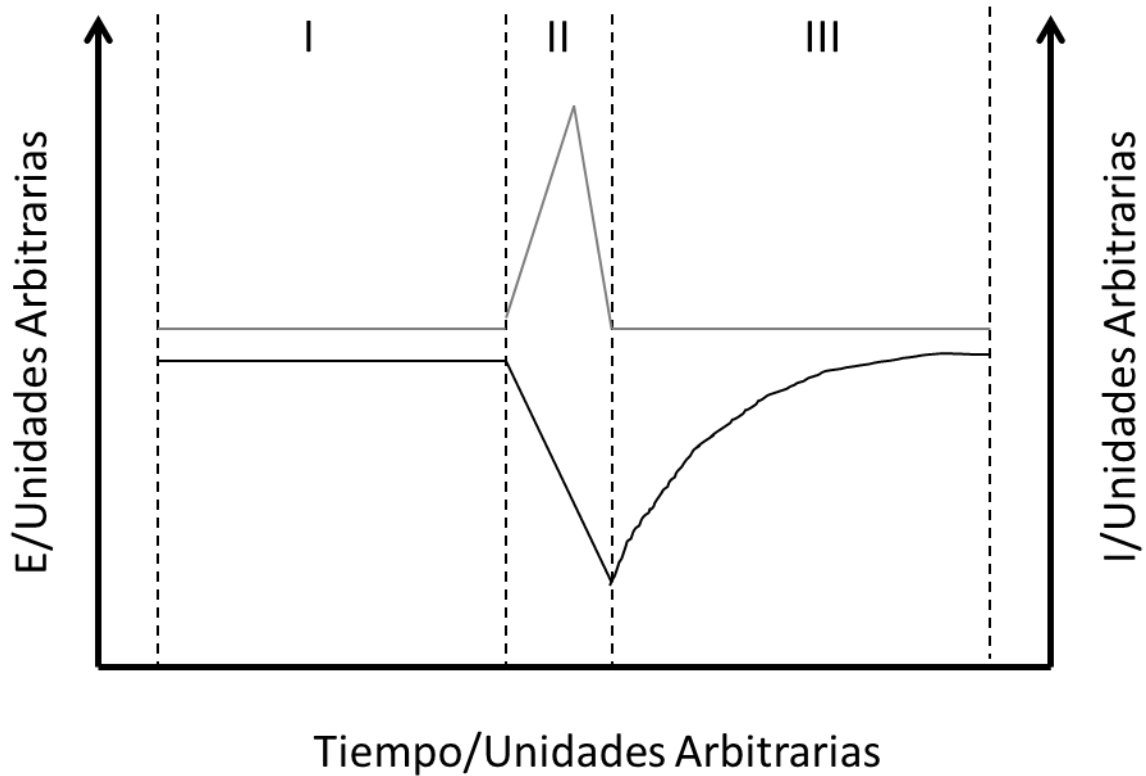


Figura 6.- Evolución de los valores de E y I en las etapas descritas en las figuras 4 y 5.

Para analizar el origen del ruido de corriente se puede partir de un par de electrodos que se encuentran inicialmente en equilibrio, Figura 5 (I). Considérese que en un instante de tiempo determinado se produce una picadura en el electrodo WE1. Este fenómeno hace que el número de electrones generados en WE1 sea mayor que en WE2. Esta diferencia en la carga de los electrodos provoca que el potencial instantáneo de los electrodos sea diferente. Dado que ambos electrodos están conectados eléctricamente se produce un flujo de corriente del WE1 al WE2, que se puede registrar mediante el ZRA, Figura 5 (II). En este caso, se considera que la corriente es positiva cuando fluye de WE1 a WE2, Figura 6. Posteriormente, el exceso de electrones de ambos electrodos se consume por el oxidante lo que permite que el potencial electroquímico de ambos electrodos vuelva aproximadamente a sus valores iniciales, Figura 5 (III). Como se puede apreciar en la Figura 6, la etapa (III) no lleva asociada cambios en los

valores de corriente ya que no se produce transferencia electrónica entre WE1 y WE2.

A lo largo del tiempo, las reacciones anódicas se pueden producir en uno u otro electrodo. Además el número de electrones generados puede variar en cada proceso anódico de disolución. Por tanto, el flujo de electrones que va de un electrodo a otro a través del ZRA, tendrá distinto sentido y magnitud, en función del electrodo que sufra la oxidación y de la intensidad de los procesos corrosivos. Estas fluctuaciones originan el ruido electroquímico de corriente. De acuerdo con lo comentado anteriormente, resulta evidente que las fluctuaciones de corriente surgen como consecuencia de diferencias instantáneas de actividad entre los dos electrodos de trabajo.^{Ref. 2}

III.5 Configuración experimental para la medida de EN

Desde un punto de vista experimental existen tres configuraciones básicas mediante las cuales se pueden obtener señales de E y de I . Estas configuraciones se han esquematizado en la Figura 7. En esta figura WE, WE1 y WE2 son los electrodos de trabajo, preparados a partir de muestras de la aleación que se desea estudiar. Por su parte, RE es el electrodo de referencia y CE, el contraelectrodo, también llamado electrodo auxiliar.^{Ref. 4}

La configuración descrita en la Figura 7 (I) permite obtener el ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente. Para ello, se impone una corriente constante y se registra la respuesta en potencial del sistema.

En la segunda configuración, Figura 7 (II), se registra solamente el ruido de corriente, cuando la muestra es polarizada potencioestáticamente. Esta disposición experimental ha sido empleada para el análisis de transitorios individuales mediante la imposición de potenciales externos elevados.^{Ref.44,45} Una ventaja de

esta disposición es que se puede imponer el potencial que se necesite para inducir el mecanismo de corrosión deseado. No obstante, las configuraciones (I) y (II) son poco utilizadas en los estudios de EN por dos razones: por un lado, no permiten la medida simultánea del ruido de corriente y de potencial; por otro, provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema estudiado.

Ref. 7

La tercera configuración, Figura 7 (III), es la más empleada en la bibliografía [3,4,6,27,28,36] ya que permite registrar simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial. Además esta configuración presenta la gran ventaja de no perturbar externamente el sistema, por lo que puede afirmar que las señales de EN obtenidas se deben a la corrosión espontánea del sistema.

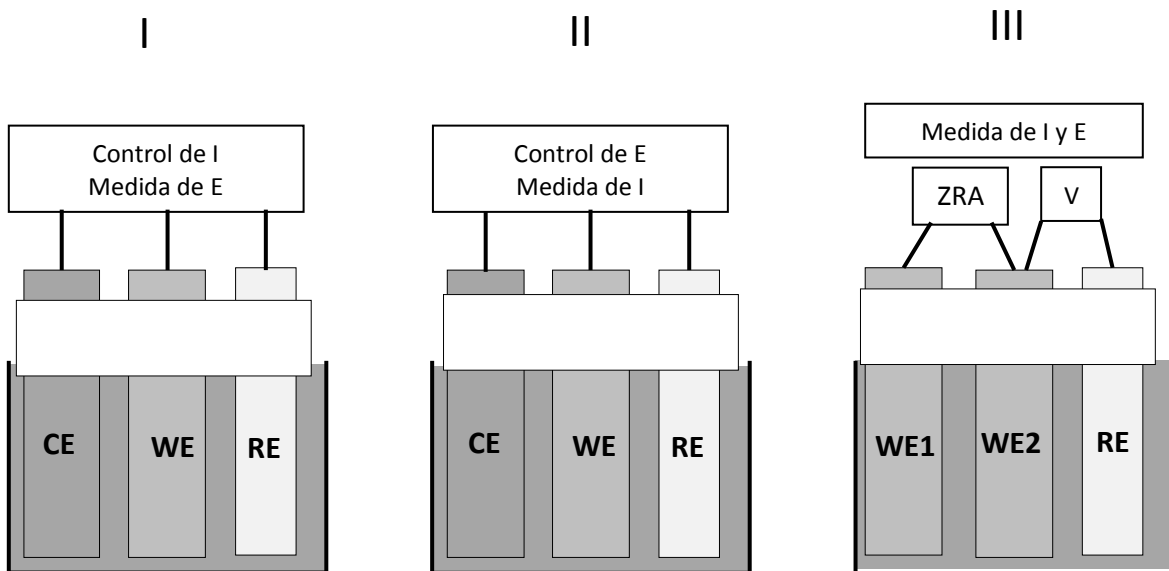


Figura 7.- Configuraciones experimentales propuestas en la bibliografía [3,4,6,27,28,36] para: (I) Medida de E con control de I; (II) Medida de I con control de E; (III) Medida simultánea de E y I.

En la configuración de la Figura 7 (III), la señal de corriente que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el ruido de potencial es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia.^{Ref. 4} Para medir la corriente se usa un amperímetro de resistencia cero (ZRA), equipo que permite medir la corriente, manteniendo los dos electrodos de trabajo a una diferencia de potencial despreciable. En [36,46] se recomienda que el ZRA mantenga una diferencia de potencial menor de $1\mu\text{V}$ entre los dos electrodos. Por otro lado, el electrodo de referencia empleado para la medida de potencial, puede ser un electrodo de referencia real o un electrodo de la misma naturaleza que los electrodos WE1 y WE2.^{Ref. 4}

En general, la medida del potencial tiene menos errores cuando se utiliza un electrodo de referencia real, como los electrodos comerciales de calomelanos o de Ag/AgCl. La diferencia de potencial entre estos electrodos de referencia y los electrodos de trabajo suele ser relativamente grande (entre 0.1 y 1 V). Por tanto, la medida de pequeñas fluctuaciones de potencial puede ser complicada. No obstante, el empleo de este tipo de electrodos presenta la gran ventaja de poder medir valores reales de diferencias de potencial. Otra ventaja adicional es que estos electrodos tienen un potencial estable que no varía con el tiempo.^{Ref. 4} Por lo tanto, siempre que sea posible, la medida de potencial se debe realizar con un electrodo de referencia real.

En ciertas condiciones, no es posible emplear un electrodo de referencia real, por lo que se debe emplear un tercer electrodo idéntico a los dos electrodos de trabajo, que ejerce de electrodo de referencia. Esto implica que el ruido de potencial medido será la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (WE1 y WE2) y el tercer electrodo (RE). Esta disposición se suele utilizar cuando no existen electrodos de referencia comerciales que resistan las condiciones de trabajo, como por ejemplo altas temperaturas o altas presiones.^{Ref. 47,48} Así, se suele emplear un tercer electrodo para la medida de potencial en situaciones de

seguimiento de la corrosión en planta, donde los electrodos de referencia comerciales no proporcionan resultados satisfactorios.^{Ref. 3} Cuando se utilice este tipo de electrodos, hay que tener en cuenta que se producirán los mismos niveles de ruido en los dos electrodos de trabajo. Por lo tanto, las potencias de ruido de WE1 y WE2 se suman, y como resultado, la desviación estándar del ruido de potencial medido será $\sqrt{2}$ veces la desviación estándar de un solo electrodo. Además hay que tener en cuenta que, al utilizar tres electrodos idénticos, el potencial medio será próximo a cero, ya que se mide la diferencia de potencial entre electrodos nominalmente idénticos. No obstante, la información más interesante suele encontrarse en las fluctuaciones del potencial y no en sus valores absolutos. Sin embargo, no se pueden detectar los cambios de potencial que se producen en los instantes iniciales de los ensayos de EN, ya que estos cambios están relacionados con el desarrollo de los productos de corrosión y los tres electrodos son nominalmente idénticos. Una cuestión sobre la que no existe consenso es si este tramo inicial de los registros de ser o no incluido en las medidas de ruido electroquímico. Una aproximación lógica consiste en registrar estas medidas iniciales, aunque se recomienda estudiarlas de forma separada.

Ref.4

III.6 Influencia del área

En las medidas electroquímicas tradicionales, el potencial de corrosión suele ser independiente del área de las muestras, mientras que la corriente es proporcional al área. De hecho, normalmente se habla de potenciales de corrosión sin tener en cuenta el área y de densidades de corriente de corrosión, esto es, de corriente por unidad de área. Sin embargo, la influencia del área en el ruido electroquímico de corriente y de potencial, no sigue este patrón, ya que depende del proceso corrosivo que genera el ruido.^{Ref. 4}

En la mayoría de las medidas de EN se suelen emplear electrodos con un área relativamente pequeña, alrededor de 1 cm^2 . Esto se debe a que los electrodos pequeños permiten detectar más fácilmente las fluctuaciones en las señales, sobre todo en el ruido de corriente. En este sentido, si los electrodos son más pequeños, en el momento en el que se produce un evento anódico en un electrodo, la mitad de la carga asociada a este evento se quedará en el electrodo donde se genera, mientras que la otra mitad de la carga partirá hacia el otro electrodo de trabajo. De esta manera la corriente que pasa al otro electrodo se puede registrar con el ZRA. Sin embargo, al aumentar el área de los electrodos, éstos pueden acomodar mejor un exceso instantáneo de carga, disminuyendo, por tanto, la corriente que pasa entre ellos. ^{Ref. 49}

Sin embargo, los electrodos de trabajo no deben ser demasiado pequeños, ya que se debe asegurar que los fenómenos de corrosión observados en los electrodos sean representativos del sistema de estudio. Así, si se emplean electrodos pequeños para estudiar la corrosión localizada de grandes estructuras, es probable que la estructura sufra una corrosión localizada más severa que la detectada por los electrodos ^{Ref. 7}. Por lo tanto, el área debe ser lo suficientemente grande para que la probabilidad de que se produzca el ataque localizado en los electrodos sea alta. ^{Ref. 3}

Cuando se emplea un tercer electrodo como electrodo de referencia, el área de este electrodo también puede influir en las señales de ruido de potencial. En este caso, el ruido de potencial, puede estar dominado por el ruido de este tercer electrodo, a menos que el área de este tercer electrodo sea, al menos, igual que la suma del área de los otros dos electrodos de trabajo. Esta condición se debe a que el ruido de potencial normalmente es inversamente proporcional al área de la muestra. Aunque también existen problemas si el electrodo de referencia es excesivamente grande, ya que sus procesos de corrosión serán diferentes de los que ocurren en los dos electrodos de trabajo de estudiado. ^{Ref. 4}

Una práctica habitual consiste en utilizar un tercer electrodo de igual área que los de trabajo, ya que los procesos de corrosión de los tres electrodos serán similares, y al mismo tiempo, la preparación experimental será más sencilla.

III.7 Asimetría de los electrodos de trabajo

La mayoría de los estudios teóricos de EN asumen que los dos electrodos entre los que se mide el ruido de corriente presentan los mismos niveles de ruido de corriente y la misma impedancia metal-disolución. Sin embargo, en muchos casos, se aprecia que esta aproximación no es válida, ya que el comportamiento frente a la corrosión de los electrodos no es el mismo ^{Ref. 7,50-52}

En el caso de exista asimetría entre los electrodos de trabajo es importante conocer la contribución de cada uno de ellos a las señales de EN de E y de I. Para conocer qué electrodo domina las fluctuaciones de potencial hay que tener presente que el electrodo más activo genera mayor ruido de corriente que el electrodo menos activo. ^{Ref. 4} De acuerdo con la Ref. 7, se puede asumir que el ruido de potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la impedancia metal-disolución. Como consecuencia, cuando se acoplan dos electrodos que presentan distintas actividades, el ruido de potencial está determinado por el electrodo más activo. ^{Ref. 4} Por otra parte, el ruido de corriente de dos electrodos asimétricos, será la corriente que pueda pasar a través de la interfase del electrodo menos activo. Como consecuencia, al medir la resistencia de polarización, R_p , se estará midiendo la resistencia del electrodo que tenga mayor resistencia. ^{Ref. 4} Esto significa que en la mayoría de los casos, el valor de R_n que se mide en los ensayos de EN, es la resistencia correspondiente al electrodo que se corroe a una menor velocidad. ^{Ref. 4,51,53} De acuerdo con estas consideraciones, la asimetría de los electrodos constituye una limitación de la técnica de EN, ya que si se pretende aplicar el seguimiento de corrosión en plata, no permite seguir la evolución del electrodo más activo, que es el electrodo más

crítico.^{Ref. 4} Por lo tanto, siempre que sea posible, se deben emplear electrodos que presenten una actividad similar.

Un sistema en el que suele aparecer asimetría entre los electrodos de trabajo, es el acero al carbono sumergido en disoluciones que contienen cloruros.^{Ref. 54-60} En la Ref. 54, se ha podido confirmar con técnicas auxiliares que la asimetría constituye una propiedad intrínseca de este sistema. En la Ref. 60, se ha estudiado el EN de este material en disoluciones alcalinas cloruradas, generando tránsitos unidireccionales de corriente. Esta característica pone de manifiesto la asimetría entre electrodos, ya que estos tránsitos se asocian a la formación de picaduras en uno solo de los electrodos de trabajo. Por otra parte, en los ensayos de EN de muestras de acero al carbono en disoluciones de NaCl incluidos en la Ref. 54-59, se ha podido detectar la asimetría al analizar los valores de la corriente de acoplamiento, I_c , que también se le conoce como la corriente media medida entre dos electrodos.

Cuando se mide EN en muestras de metal pintado, es casi inevitable que aparezca una diferencia significativa entre las dos muestras. Sistemas de este tipo han sido estudiados por Bertocci et. al.,^{Ref. 61} pero el análisis de los resultados es complejo, ya que se obtienen funciones con cuatro incógnitas (la impedancia metal-disolución y el ruido de corriente de cada uno de los dos electrodos, Z_1 , Z_2 , i_1 e i_2) y solo se pueden medir dos parámetros (el ruido de potencial, E y el de corriente I). Como consecuencia, el comportamiento frente a la corrosión de estos sistemas asimétricos solo se puede interpretar si se conoce la relación entre Z_1 y Z_2 y la relación entre i_1 e i_2 .

III.8 Análisis de Ruido Electroquímico

Una de las etapas más importantes en la aplicación de la técnica de EN es el análisis de las señales.

Varios métodos en el análisis de datos de ruido electroquímico pueden proveer información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión y a la magnitud de la velocidad de corrosión (la cinética de reacción) del sistema. La validación y la interpretación de los datos pueden depender de la tecnología empleada para procesar la señal.

Hay varias formas de clasificar los métodos de análisis. Uno de ellos clasifica las herramientas de análisis en distintos dominios: ^{Ref. 4}

- Dominio temporal. El dominio temporal considera las fluctuaciones instantáneas del potencial y de la corriente como función del tiempo. A éstas se les llama series de tiempo. Normalmente las señales son registradas en este dominio por lo que constituye la forma más común y característica de visualizar los datos.
- Dominio espectral. El dominio espectral o dominio de las frecuencias examina las señales en términos de la potencia que presentan a varias frecuencias. En este dominio se representa la amplitud de las fluctuaciones de las señales en función de la frecuencia. El parámetro que se suele estimar para conocer la amplitud de las oscilaciones es la densidad de potencia espectral, PSD.
- Dominio de Laplace. El dominio de Laplace, o dominio “s”, se puede considerar como una extensión del dominio espectral. Se suele utilizar para el análisis de circuitos eléctricos, ya que permite un análisis simultáneo de comportamientos transitorios y estacionarios. Sin embargo, este dominio no se ha empleado en la interpretación de señales de EN.

En la Ref. 7 se realiza una división de los métodos de análisis en dos grupos. En el primer grupo se incluyen los métodos independientes de la secuencia, es decir, asumen que los datos de la serie analizada son independientes unos de otros.

Estos métodos de análisis incluyen parámetros estadísticos como la media, desviación estándar, sesgo o curtosis. En el segundo grupo se encuentran los métodos dependientes de la secuencia que son aquellos que tienen en cuenta el orden en el que los datos aparecen en la serie temporal. Dentro de este grupo se encuentran los PSD's o el exponente de Hurst. Los métodos dependientes de la secuencia son normalmente más complejos que los métodos independientes y producen resultados más difíciles de interpretar.

Otra forma de clasificar los métodos de análisis, consiste en distinguir entre los que analizan solo una señal, ya sea de E o de I, y los que analizan ambas señales. Así, por ejemplo, los PSD's pueden ser estimados en las señales de E y en las de I, pero el análisis se realiza por separado. Los métodos que estudian simultáneamente ambas señales, tratar de establecer la relación que existe entre éstas. Este sería el caso del parámetro más empleado en el análisis de EN, la resistencia en ruido, R_n .

Y por último se encuentra la clasificación de los métodos de análisis en los que se tiene en cuenta las herramientas matemáticas para llevar a cabo dicho análisis. ^{Ref. 2}

- Análisis de los registros mediante inspección visual,
- Análisis mediante parámetros estadísticos,
- Análisis en el dominio de las frecuencias,
- Análisis mediante la transformaciones de Wavelets,
- Análisis mediante la Teoría del Caos,
- Análisis mediante redes neuronales, y
- Análisis mediante la Teoría del Ruido de Disparo.

En el apartado III.9 se describe el análisis por parámetros estadísticos que se emplea en el presente trabajo.

III.9 Análisis de EN mediante métodos estadísticos

Las señales de ruido de corriente y de potencial suelen ser muestreadas y transformadas en registros discretos que contienen N número de puntos. Para definir los diferentes parámetros estadísticos que pueden ser aplicados tanto a los registros de potencial como a los de corriente para se ha empleado el término general “ x_n ”, para indicar que las operaciones se pueden aplicar tanto a la señal discreta de potencial, E, como a la de corriente, I. Por otra parte, en las expresiones que analizan señales continuas, se ha utilizado el término “x”, que representa la señal temporal continua de voltaje o corriente. Para interpretar de forma adecuada los parámetros estadísticos más comunes es necesario que las señales analizadas sean estacionarias. Esto implica que su media y su desviación estándar no varíen con el tiempo. ^{Ref. 5} De una forma estricta se dice que una serie es estadísticamente estacionaria cuando todos sus momentos estadísticos son independientes del tiempo. No obstante, los momentos de alto orden presentan una alta incertidumbre por lo que suele considerar suficiente que la media y la desviación estándar sean independientes del tiempo. ^{Ref. 4,5}

Para abordar el estudio de este tipo de señales, es recomendable eliminar previamente la deriva.

III.9.1 Deriva

El potencial de corrosión de los sistemas metal-disolución suele variar a lo largo del tiempo, especialmente en las primeras horas de exposición. Este cambio continuo en los valores de potencial y/o corriente se conoce como tendencia DC o deriva. En líneas generales, se puede decir que la deriva es particularmente pronunciada cuando se producen capas protectoras de productos de corrosión.

Ref.4

Desde un punto de vista estadístico la deriva es la variación gradual a lo largo del tiempo del valor medio de la corriente, del potencial o de ambos simultáneamente.

Ref. 62 Los registros temporales con deriva se caracterizan por presentar una componente de frecuencia menor que la frecuencia mínima, $1/N\Delta t$.

Una consecuencia de la aparición de deriva en las señales es que éstas no son estacionarias. Esto puede hacer que se produzcan errores de interpretación cuando se apliquen procedimientos de análisis convencionales. Así la deriva provoca un aumento en los valores de la desviación estándar y en los parámetros basados en momentos estadísticos de orden par, como la varianza o la curtosis. Adicionalmente, la deriva provoca una disminución de los valores de los parámetros estimados a partir de momentos de orden impar, como el sesgo. Por otro lado, la deriva también afecta a los parámetros de análisis espectrales. Ref. 7

Además en la deriva generada por el propio sistema objeto de estudio, en los registros de EN pueden aparecer otros tipos de deriva, como la deriva en el potencial del electrodo de referencia, derivas debidas a errores de amplificación del potencial o efectos de temperatura en los electrodos de referencia, la instrumentación y en los procesos de corrosión. Estas fuentes de deriva normalmente son pequeñas cuando se comparan con la deriva inherente a los sistemas electroquímicos, por lo que no suelen representar un problema real. Ref. 4

La deriva constituye uno de los mayores inconvenientes en la extracción de información de las señales de EN. Tanto es así, que si no se tiene en cuenta esta tendencia de señales, se pueden obtener interpretaciones erróneas de los resultados. Ref. 6 En la mayoría de los trabajos relacionados con este tema, Ref. [4,7,59,62,63] se recomienda eliminar la deriva, con objeto de obtener registros estacionarios. Tras este tratamiento, aumenta la fiabilidad de las metodologías tradicionales de análisis de datos.

En la bibliografía se han propuesto un gran número de procedimientos que permiten eliminar la deriva de las señales de EN. Así en la Ref. [4,59,62] se propone eliminar la tendencia DC de las señales mediante la substracción de la recta que mejor se ajuste a los datos experimentales. Este método es el más común en el tratamiento de la deriva especialmente cuando se va a realizar una estimación espectral. Un resultado similar se puede obtener mediante la aplicación de un filtro analógico de paso alto antes de que la señal sea registrada. ^{Ref. 7}

Por otro lado, Tan et. al. ^{Ref. 64}, ha propuesto como alternativa al procedimiento anterior, el método conocido como eliminación de la media móvil (MAR). Así, mediante esta metodología, la eliminación de la tendencia DC de cada registro de EN, se lleva a cabo restando a la señal original, x_n , un vector llamado móvil $\bar{x}_n(g)$. Así, si un registro de EN, x_n ($n=1,2,\dots,N$; $x_n=E,I$) se divide en grupos de $2p+2$ puntos adyacentes, la media móvil ($\bar{x}_n(g)$) es el vector que surge al calcular la media de los grupos de puntos:

$$\bar{x}_n(g) = \frac{\sum_{n-g}^{n+g+1} x_n}{2g+2} \quad (1)$$

siendo g , cualquier número entero.

Este último método ha sido cuestionado en la bibliografía [62,63,64] ya que el cálculo de MAR de altos órdenes ($g=300$) provoca distorsiones en la curva resultante. Adicionalmente, en [63] se considera que cuando se calculan MAR de órdenes bajos ($g=3$) se eliminan las componentes de alta frecuencia de las señales. Por tanto, como norma general, no se recomienda el empleo de este procedimiento, ya que elimina información relevante de las señales de EN.

Otro método propuesto por Bertocci en la Ref. 63 para eliminar la deriva se basa en calcular el polinomio de un determinado orden que mejor se ajuste a los registros temporales de EN. Posteriormente, se subtrae la función obtenida a la

señal original, obteniéndose así una señal sin deriva. Este método se puede considerar como una generalización del método propuesto por Mansfeld et. al.^{Ref. 59,62}, que consistía en la eliminación de la tendencia lineal de la señal, es decir, en la eliminación de la recta de ajuste de orden 1. Por otro lado, se puede deducir que al aumentar el grado del polinomio, mayor es el ajuste del mismo a la señal, y por lo tanto, se eliminarán más oscilaciones de la señal. Por lo tanto, es necesario elegir adecuadamente el grado de polinomio de ajuste.

Bertocci et. al.^{Ref. 63}, han realizado recientemente una revisión de los distintos métodos de eliminación de deriva propuestos hasta el momento. Los resultados obtenidos en este trabajo, ponen de manifiesto que el mejor método consiste en la extracción del polinomio de ajuste en las señales originales. En este trabajo se resalta la importancia de mantener bajo el orden del polinomio, para no eliminar información relevante, concretamente en la Ref. 63 se propone la extracción del polinomio de ajuste de grado 5 para eliminar la deriva, aunque reconocen que la eliminación de la recta de ajuste también suele conducir a buenos resultados.

Los métodos estadísticos consideran los registros temporales como una colección de datos individuales de potencial o corriente, sin tener en cuenta el orden en el que los valores aparecen en la serie.^{Ref. 4} Si se asume que no existe correlación entre los datos de una serie, un registro temporal se puede representar mediante su distribución de valores, expresada en términos de su función de densidad de probabilidad o la función de probabilidad acumulada.^{Ref. 4,65}

A continuación, se describen algunos de los parámetros estadísticos empleados en la bibliografía para el estudio de señales de EN. En cada apartado se describen los procedimientos matemáticos que se emplean para estimar cada parámetro, indicándose adicionalmente su significado al aplicarse el análisis de señales generadas por los procesos corrosivos.

III.9.2 Media

El valor de la media es el promedio de todos los valores que contienen un registro temporal. ^{Ref. 4} La medida de un registro temporal continuo está dada por la ecuación 2:

$$Media = \bar{x} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_t dt \quad (2)$$

Para un registro temporal discreto, esta expresión se convierte en una sumatoria como se expresa en la ecuación 3:

$$Media = \bar{x}_n = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n \quad (3)$$

La medida del potencial, es el promedio de los valores del potencial de corrosión, por lo que los cambios que se producen en los valores de este parámetro con el tiempo, pueden relacionarse con la evolución que experimenta el sistema en estudio. Por ejemplo, los cambios en el potencial medio pueden asociarse a la aparición de procesos de corrosión en resquicios, picaduras, etc. En un principio, se podría esperar que la media de la señal de corriente fuera cero, ya que mide la corriente neta que pasa entre dos electrodos nominalmente idénticos. Sin embargo, en la práctica, la media nunca suele ser cero, debido a pequeñas diferencias en el comportamiento frente a la corrosión de ambos electrodos de trabajo. Al valor medio de la corriente se le suele conocer como corriente de acoplamiento (Coupling current, I_c). El valor de I_c se relaciona con diferencias de actividad entre los dos electrodos de trabajo, por lo que puede ser utilizado para estimar la asimetría que existe entre ambos electrodos.

III.9.3 Varianza

En el análisis de EN, es conveniente estimar parámetros que permitan describir la amplitud de señales. Uno de los parámetros que permite cuantificar la extensión de las fluctuaciones, es la varianza de las señales. Básicamente, la varianza es el valor medio del cuadrado de la señal de ruido, por lo que tiene unidades de V^2 o A^2 . ^{Ref. 4} La varianza de una señal continua está dada por la expresión 4:

$$\text{Varianza} = \overline{x_t^2} = \overline{x^2} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_t^2 dt \quad (4)$$

Dado que la varianza sólo tiene sentido cuando se estudian señales en el dominio temporal, normalmente se puede expresar como $\overline{x^2}$. Las frecuencias incluidas en la definición de varianza de una señal continua no tienen límite superior, aunque se debe tener en cuenta que la frecuencia máxima estará limitada por el instrumento de medición. ^{Ref. 4}

Cuando se estima la varianza de una señal discreta, es importante resaltar que los valores de este parámetro dependen del ancho de banda del sistema de adquisición de datos, es decir, del intervalo de frecuencias incluido en la señal discreta. Por lo tanto, este parámetro dependerá del tiempo y de la velocidad de adquisición de datos. ^{Ref. 4} La varianza de una señal discreta está dada por la ecuación 5:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n^2 \quad (5)$$

En general, un aumento del intervalo de frecuencias en la medición, provocará un aumento de los valores de la varianza. De acuerdo con [4], la varianza de la señal de corriente aumenta cuando aumenta la velocidad y la localización del proceso de corrosión. Por su parte, la varianza del potencial disminuye a medida que

aumenta la velocidad de la corrosión, y aumenta con la localización del ataque. No obstante, estas tendencias pueden variar de un sistema corrosivo a otro, por lo que se deben tomar exclusivamente con fines de orientación.

III.9.4 Desviación estándar

La desviación estándar no es más que la raíz cuadrada de la varianza, por lo que tanto su cálculo como su interpretación, son equivalentes a la varianza. La desviación estándar, σ_x , de una señal discreta se estima con la expresión 5:

$$\sigma_x = \sqrt{x_n^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n^2} \quad (5)$$

La desviación estándar tiene las mismas unidades que la magnitud de estudio, es decir, volts para la desviación estándar del potencial, y ampers para la desviación estándar de la corriente. Este parámetro es ligeramente más intuitivo que la varianza, ya que, al presentar las mismas unidades que el parámetro estudiado, se puede relacionar directamente con las fluctuaciones del registro temporal. Por lo tanto, los valores de la desviación estándar son más fáciles de interpretar que los de la varianza. En la Ref. 4 se indica que a partir de una simple inspección visual de señales, se puede realizar una primera estimación de la desviación estándar. Así, en una señal con una distribución normal de valores (señal gaussiana), la amplitud medida como distancia entre los picos máximos y mínimos, suele corresponder, aproximadamente, a seis veces de la desviación estándar de una señal se puede realizar dividiendo la amplitud de los picos entre seis. No obstante, se debe tener en cuenta que esta estimación no es exacta, ya que la mayoría de las señales de EN no son gaussianas, especialmente cuando existen picos de gran intensidad en la señal. Es importante hacer notar que, al igual que la varianza, la desviación estándar de una señal depende de la frecuencia de muestreo. Así, cuanto mayor sea el intervalo de frecuencias incluido en la medición, mayor será el valor de la desviación estándar que se obtenga. ^{Ref. 7}

Recientemente, en [66] se ha estudiado la capacidad que tienen los valores de desviación estándar de E y I para distinguir entre distintos mecanismos de corrosión. En ese trabajo se procesan las señales de ruido que generan muestras de acero al carbono que presentan distintos tipos y velocidades de corrosión. Los resultados obtenidos en la Ref. 66 ponen de manifiesto que estos parámetros sencillos permiten distinguir entre distintos mecanismos de corrosión.

III.9.5 Raíz cuadrática media

La raíz cuadrática media (Root Mean Square, RMS) es la raíz cuadrada del valor medio de los cuadrados del potencial o de la corriente, sin eliminar la media. En términos prácticos, es una media de la potencia de la señal, ^{Ref. 4} por lo que es un parámetro análogo a la desviación estándar. En una señal continua, se estima a través de la ecuación 6:

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} x_i^2 dt} \quad (6)$$

Esta expresión, en una serie discreta, se convierte en la expresión 7:

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n^2} \quad (7)$$

El RMS, la varianza y la media están relacionados mediante la ecuación 8, ^{Ref. 4,7} por lo que la estimación de dos de estos parámetros puede conducir al tercero:

$$x_{RMS}^2 = \bar{x}^2 + \overline{x^2} \quad (8)$$

x_{RMS}^2 es el cuadrado del RMS de la señal, \bar{x}^2 es el cuadrado de media y $\overline{x^2}$ es la varianza.

III.9.6 Momentos estadísticos.

Los momentos estadísticos son un conjunto de parámetros estadísticos generales, que se pueden estimar en una muestra o en la totalidad de la población de valores. ^{Ref. 7} El momento de orden k de una muestra está dado por la expresión 9:

$$\text{Momento}(K^{th}) = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N x_n^k \quad (9)$$

La potencia k usada en el cálculo de los momentos se conoce como orden. En la ecuación 9, el denominador es (N-1), ya que se considera que se analiza una muestra de una población. En el caso teórico de calcular el momento de toda la población de datos, el denominador sería simplemente N. Esta misma consideración es aplicable al cálculo de la mayoría de los parámetros estadísticos, como la media o desviación estándar, ya que el empleo de una muestra, en lugar de la población, reduce en un número de grados de libertad. ^{Ref. 7} Sin embargo, esta corrección suele ser irrelevante en el caso del tratamiento de datos de ruido electroquímico, ya que el número de datos, N, suele ser alto, por lo que el valor de N es similar a N-1.

En la ecuación 9, se puede apreciar que el primer momento corresponde a la media. Los momentos de mayor orden se pueden relacionar con otros parámetros estadísticos. Sin embargo, los momentos de mayor orden están fuertemente influenciados por la media, por lo que suelen emplear los momentos centrales. El momento central se obtiene calculando el momento de los datos tras sustraer la media, y se estima mediante la expresión 10: ^{Ref. 7}

$$\text{Momento central } (K^{th}) = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (x_n - \bar{x})^k \quad (10)$$

Al comparar la ecuación 10 con la ecuación 5, se puede observar que el segundo momento central es equivalente a la varianza. ^{Ref. 7} A partir de los momentos de

orden tres y cuatro, se pueden obtener los parámetros conocidos como sesgo y curtosis, que tienen un valor de cero para una distribución normal. Estos dos parámetros se describen a continuación. ^{Ref. 4}

III.9.7 Sesgo

El sesgo (Skew o Skewness) es una medida de la simetría de una distribución. Para señales discretas, se calcula mediante la expresión 11: ^{Ref. 4}

$$Sesgo = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{x_n - \bar{x}_n}{\sqrt{x_n^2}} \right)^3 \quad (11)$$

En la ecuación 11, el sesgo se estima dividiendo el tercer momento entre la desviación estándar al cubo, por lo que se deduce que este parámetro es adimensional. ^{Ref. 4} Un valor de cero implica que la distribución es simétrica respecto a la media, como se muestra en la figura 8 (a). Un valor negativo del sesgo indica que en la distribución de valores aparece una “falda” en la dirección negativa, es decir que la mayoría de los datos presentan valores más bajos que la media figura 8 (b). Por el contrario, un valor de sesgo positivo implica que la falda aparece hacia valores positivos, lo que significa que la mayor parte de los datos se encuentran por encima de la media, Figura 8 (c).

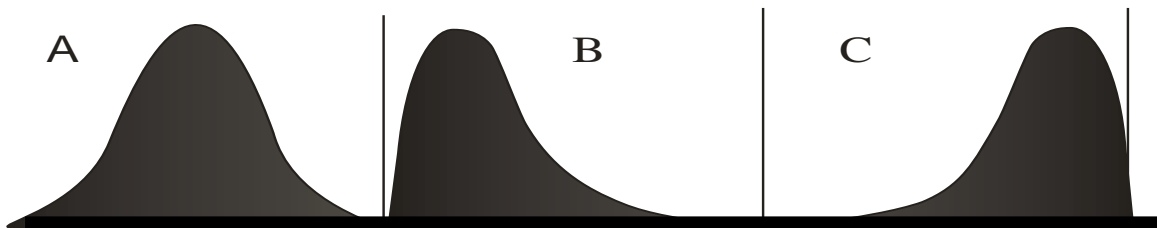


Figura 8. Distribución de datos en señales con distintos valores de sesgo: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo.

El valor del sesgo puede ser útil para analizar registros que presenten tránsitos, como las señales obtenidas cuando se forman picaduras metaestables. En registros de potencial suelen aparecer tránsitos unidireccionales bien definidos, por lo que el sesgo será distinto de cero. En el caso de la corriente, puede ocurrir que los tránsitos sean unidireccionales o bidireccionales.

Si solo uno de los electrodos sufre picaduras metaestables, los tránsitos de corriente se producen en una sola dirección, por lo que en este caso, el sesgo también estaría relacionado con los tránsitos de corriente. Si por el contrario, los dos electrodos son igualmente activos, se producirán tránsitos de corriente en los dos sentidos. En este último caso, el sesgo será próximo a cero. Por lo que proporcionará poca información. ^{Ref. 4}

Recientemente se han estudiado señales formadas por tránsitos unidireccionales, y por tanto, con altos valores de sesgo, donde se propone una metodología de análisis alternativa para este tipo de señales, ya que se puede estimar de una forma más exacta la línea base y las fluctuaciones de las señales. Entre estos nuevos parámetros de análisis de señales sesgadas, se propone el empleo de la media para estimar la línea base. Los resultados presentados en la Ref. 67, ponen de manifiesto que en señales asimétricas, es decir, las que presentan un alto sesgo, la mediana se acerca más a la línea base que la media. Por otro lado, también se utiliza la Desviación Absoluta de la Mediana, DAM, para cuantificar la desviación de los datos respecto a la línea base. En este tipo de señales sesgadas, el DAM proporciona mejores resultados que desviación estándar clásica. ^{Ref. 67}

El valor del sesgo calculado de una sola muestra tiene una incertidumbre bastante alta. Para muestras tomadas de una distribución normal, en la que se espera que el sesgo sea cero, la desviación estándar de los valores de sesgo tendrá un valor aproximado de $\sqrt{6/N}$, donde N es el número de puntos tomados en el registro temporal. Por lo tanto, para un registro estándar de 1024 puntos, el error en la

estimación del sesgo será del orden de $\sqrt{6/1024}$, es decir, 0.077. En la Ref. 4, se considera que dos señales tienen sesgos distintos, si la diferencia en sus valores de sesgo difieren al menos en tres desviaciones estándar. Por tanto, para poder considerar que dos señales de 1024 puntos tienen distintos sesgo, las diferencias en el valor de sesgo deben ser, como mínimo, de 3×0.077 , es decir, 0.23. ^{Ref. 4}

Aunque el sesgo constituye una herramienta capaz de distinguir entre distintos mecanismos de corrosión, ya que cuantifica la asimetría de las señales. R.A. Cottis et al. [66] estudio la capacidad del sesgo en señales de ruido generadas en distintos procesos corrosivos en muestras de acero al carbono., y diferenciar entre distintos tipos de corrosión. Desafortunadamente, los resultados obtenidos indicaron que los valores de sesgo de las señales de E y I no permiten distinguir los diferentes mecanismos, al menos en los sistemas estudiados.

III.9.8 Curtosis.

La curtosis constituye una medida de la forma de la distribución de los datos de la señal. En señales discretas, se calcula mediante la expresión 12: ^{Ref. 4}

$$Curtosis = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{x_n - \bar{x}_n}{\sqrt{x_n^2}} \right)^4 - 3 \quad (12)$$

La curtosis se estima a partir del cuarto momento dividido entre la desviación estándar elevada a la cuarta potencia. Nótese en la ecuación 12 al valor resultante, se le restan tres unidades, con el objetivo de que sea cero para una distribución normal. ^{Ref. 4} Este parámetro, al igual que el sesgo es adimensional.

En la figura 9 se representan distribuciones con distintos valores de curtosis. Así, la Figura 9 (a) corresponde a una distribución gaussiana, donde la curtosis es igual a cero. Las distribuciones con curtosis negativa y positiva se han presentado en

las Figuras 9 (b) y 9 (c), respectivamente. Se puede apreciar que la curtosis informa de lo agrupados que están los datos alrededor de la media. Así, un valor de curtosis igual a cero, Figura 9 (a), implica que la distribución tiene una forma similar a la de una distribución normal, aunque esto no demuestra que sea una distribución normal. Una curtosis negativa se relaciona con una distribución achatada, Figura 9 (b), mientras que una curtosis positiva, Figura 9 (c), implica una distribución estrecha y alargada.^{Ref. 4}

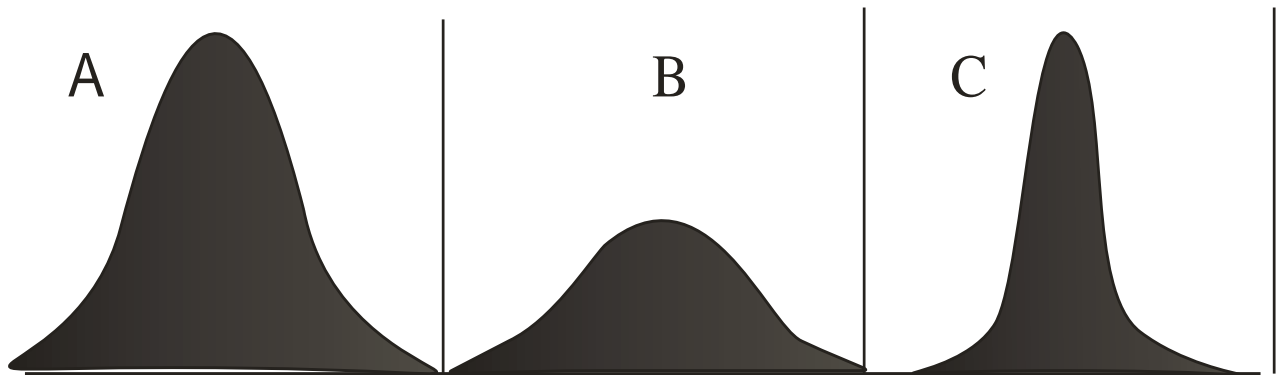


Figura 9. Distribución de datos en señales con distintos valores de curtosis: (a) cero; (b) negativo; (c) positivo.

La curtosis tiene una desviación estándar aproximada de $\sqrt{24/N}$, por lo que el error será de aproximadamente el doble que el sesgo. Esto implica que se necesitan diferencias en curtosis bastante grandes, para considerar que las muestras tienen valores diferentes de curtosis. Para registros temporales de 1024 puntos, el error en el cálculo de la curtosis es de 0.15. De acuerdo con la Ref. 4, para apreciar diferencias significativas en este parámetro, en series de 1024 puntos, las diferencias deberán ser del orden de tres veces la desviación estándar, 3×0.15 , lo que equivale aproximadamente a un valor de 0.5.

Además de la incertidumbre inherente en el cálculo de los parámetros estadísticos como el sesgo y la curtosis, siempre existen problemas adicionales debido a la deriva y altas medias de los registros, especialmente los de potencial.^{Ref. 4} En este sentido, los resultados publicados hasta el momento, especialmente los

relacionados con las señales de EN de muestras de acero al carbono, ponen de manifiesto que la curtosis no permite diferenciar entre distintos mecanismos de corrosión. ^{Ref. 66}

En principio, se podrían estimar parámetros estadísticos de mayor orden que la curtosis, pero en la práctica, no se emplean porque presentan una dispersión demasiado elevada. ^{Ref. 7}

III.9.9 Coeficiente de variación

El coeficiente de variación, CV, es la desviación estándar dividida entre la media de una señal, por lo que constituye una medida de las fluctuaciones de una serie respecto a su valor medio. En señales discretas se estima mediante la ecuación 13: ^{Ref. 4}

$$CV = \frac{\sigma_x}{x} \quad (13)$$

Este parámetro se suele calcular en las señales de corriente por lo que pasa a denominarse, coeficiente de variación de la corriente, CV_I , o índice de picaduras (Pit Index, PI) como se observa en 14: ^{Ref. 68}

$$CV_I = PI = \frac{\sigma_I}{I} \quad (14)$$

En un principio, se podría esperar que CV sea un buen indicador del mecanismo de corrosión que está teniendo lugar. Esta idea surgió en 1992, de la observación experimental de que los procesos localizados presentan valores más altos de σ_I y más bajos de \bar{I} que los procesos de corrosión generalizada. ^{Ref. 68,69} Sin embargo, posteriormente se ha podido comprobar que CV_I no permite estimar la localización

de los procesos corrosivos. Es importante resaltar que la media de corriente que se estima mediante EN, no corresponde con la densidad de corriente de corrosión. En efecto, la corriente media medida, es la diferencia de corriente entre los dos electrodos, lo que también se conoce como corriente de acoplamiento galvánico, I_c .^{Ref. 4} Esta corriente de acoplamiento está relacionada con la asimetría de los dos electrodos, de manera que cuanto la diferencia de actividad de ambos electrodos, mayor será esta corriente media, independientemente del mecanismo de corrosión predominante. Por lo tanto, CV_1 es más sensible a las asimetrías entre ambos electrodos que a la localización del proceso corrosivo. Además, este parámetro también presenta una seria limitación teórica, ya que si los electrodos de trabajo fueran exactamente idénticos, I_c tendería a cero, por lo que CV_1 sería infinito.

De acuerdo con Turgoose S.,^{Ref. 4} para que el CV_1 fuera un buen indicador de la localización, el denominador de la ecuación 14 debería incluir a la densidad de corriente de corrosión de los dos electrodos, es decir, la suma de las magnitudes de cada electrodo ($2 \times I_{corr}$), parámetro que solo se puede estimar mediante otro tipo de técnica electroquímica, como la polarización lineal.

III.9.10 Índice de localización.

El índice de localización (Localization Index, LI), también llamado grado de localización (Degree of localization, DoL) es un parámetro similar a CV_1 , que se define a través de la ecuación 15:

$$LI = DoL = \frac{\sigma_I}{RMS_I} = \frac{\sigma_I}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n^2}} \quad (15)$$

Este parámetro se desarrolló con la idea de evitar los problemas de CV_1 relacionados con el valor teórico de acero de la corriente de acoplamiento.^{Ref. 3} A

priori, se esperaba que los valores entre cero y uno de manera que un valor próximo a 1, indicara que la desviación estándar es grande con respecto a la media, mientras que un valor próximo a 0 indicara que la desviación estándar es pequeña respecto a la media.^{Ref. 4} Sin embargo, LI presenta problemas teóricos similares a los observados en CV_I , ya que, al igual que I, el valor de RMS es más sensible a la asimetría de los electrodos que a los mecanismos de corrosión.^{Ref. 58,65,70}

Tanto CV_I como LI presentan una alta sensibilidad a los valores de I_c .^{Ref. 58,70} Esto hace que se puedan producir resultados erróneos. De hecho, Sun y Mansfeld han encontrado que, cuando se estudia el comportamiento de aceros al carbono en cloruro de sodio y titanio en la disolución de Ringer, LI está controlado por la asimetría de los electrodos, en lugar de estar controlado por la tendencia real a la corrosión localizada.^{Ref. 58} CV_I y LI suelen presentar tendencias similares, es decir, ambos parámetros son equivalentes, ya que revelan la misma información. En la bibliografía se puede encontrar que el parámetro CV_I es incapaz de diferenciar entre mecanismos de corrosión muy diferentes.^{Ref. 65,66,71} Debe considerarse que este parámetro no debe emplearse de una forma general para caracterizar el mecanismo de corrosión.^{Ref. 65}

III.9.11 Factor de Picaduras

El parámetro conocido como Factor de Picaduras (Pitting Factor, PF) ha sido propuesto por Eden.^{Ref. 72} Se define como la desviación estándar de la corriente dividida entre la corriente de corrosión, que se obtiene al multiplicar la densidad de corriente de corrosión por el área de las muestras de acuerdo a la expresión 16:

$$PF = \frac{\sigma_I}{I_{corr}} \quad (16)$$

Este parámetro ha proporcionado buenos resultados para estimar la localización de los procesos corrosivos, ya que evita los problemas asociados al empleo de I_c . Como inconveniente, requiere del empleo de una técnica electroquímica adicional para estimar I_{corr} . Otro inconveniente que presenta es que la relación de I_{corr} con el área de exposición, depende del proceso corrosivo. Los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto que PF es un buen indicador de la localización de la corrosión, y además es sencillo de calcular.

III.10 Resistencia en Ruido (Rn)

La resistencia en ruido electroquímico (Noise Resistance, Rn), se define como la desviación estándar de potencial multiplicado por el área de la muestra entre la desviación estándar de la corriente: ^{Ref. 4,73}

$$Rn = \frac{\sigma_E A}{\sigma_I} \quad (17)$$

Nótese que en la ecuación (17), los valores de σ_E y σ_I , no tienen en cuenta la correlación punto a punto entre las señales de corriente y potencial. Por lo tanto, desde un punto de vista matemático, no es necesario registrar las señales de E y I de forma simultánea. Sin embargo, las señales de E y I deben corresponderse con situaciones de corrosión similares, condición que siempre se cumple cuando ambas señales se registran de forma simultánea. Por esta razón, es aconsejable medir la I y el E en el mismo sistema y de forma simultánea.

Diversos autores han analizado la relación tanto teórica como práctica entre Rn y Rp (Resistencia a la Polarización). ^{Ref. 5} En muchos casos, se afirma que ambos son equivalentes. Sin embargo, ambos parámetros son estrictamente equivalentes sólo cuando el proceso corrosivo es uniforme y existe control por activación ^{Ref. 4,65}. Además, para que Rn y Rp sean iguales, los dos electrodos de trabajo deben presentar los mismos niveles de ruido es decir la misma actividad

Ref. 61,74-76. El análisis más razonable es argumentado por Bierwagen et. al.,^{Ref. 74} que presentan una descripción estadística basada en la derivación de ruido térmico. Sin embargo, se sigue asumiendo que el ruido en potencial depende de la impedancia metal-disolución. A pesar de estas diferencias de tipo teóricas, en la mayoría de los estudios experimentales, se observa una alta correlación entre ambos parámetros^{Ref. 53}. Tanto es así, que Rn es el parámetro más consolidado en el análisis de ruido electroquímico^{Ref. 4}. Así, aunque el proceso corrosivo no sea estrictamente por corrosión uniforme, suelen obtenerse altos valores de Rn cuando el sistema corrosivo presenta una baja actividad, mientras que se obtienen valores bajos de Rn cuando existe una alta actividad.^{Ref. 4,65}

Por otro lado, Bertocci^{Ref. 61,75} et. al. y Mansfeld^{Ref. 77} et. al. han mostrado que los análisis tienden a ignorar la diferencia en la frecuencia efectiva cuando se mide Rp y Rn. La Resistencia a la Polarización suele medirse en frecuencias efectivas del orden de 10^{-2} Hz (Mansfeld define Rp como el límite de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero; esta definición está bien fundamentada, pero ésta no es la manera normal de medir Rp), en tanto que la Rn normalmente se mide en un rango de frecuencias de 1 Hz, por consiguiente, los dos valores pueden ser bastante diferentes. Cabe mencionar que ésta no es una limitación fundamental de la medición de Rn. Las frecuencias incluidas en la medición de Rn pueden ser modificadas probando procedimientos de análisis y puede estimarse Rn con un error razonable a frecuencias bajas.

Finalmente, se considera necesario aclarar cuál es la terminología más apropiada para designar Rn, ya que la confusión permanece con respecto a la terminología utilizada, porque algunos autores hablan sobre la resistencia del ruido más bien como el ruido de la resistencia. Mientras la diferencia entre las dos condiciones puede parecer pequeña, el término anterior implica una fluctuación en la resistencia. Por tanto, el término que resulta más adecuado es “resistencia en ruido”, ya que implica el cálculo de una resistencia mediante medidas de ruido.^{Ref. 4,7}

III.11 Curvas de probabilidad acumulada (p)

En el presente trabajo se ha representado la probabilidad acumulada, p , en función del parámetro estudiado, R_n . Para obtener la probabilidad acumulada, los valores de los parámetros se ordenaron en orden ascendente, de manera que los valores de p se estimaron mediante la expresión:

$$p = \frac{n}{N+1} \quad (18)$$

donde:

p , probabilidad acumulada

n , es la posición del valor en la lista ordenada

N , el número total de valores

Esta forma de representar los resultados se ha empleado previamente en la Ref. [65,78] y permite observar claramente la distribución de los valores de los parámetros analizados. La utilización de este tipo de representaciones facilita la comparación entre los valores de distintos parámetros.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se prepararon las probetas de acero, solución de NaCl a diferentes concentraciones, NaNO₂ al 1% y 0.1% como inhibidor y se acondicionó el lugar de trabajo para el control de las variables.

IV.1 Caracterización del acero

La microestructura del acero bajo carbono 1018 se determinó mediante análisis metalográfico con un microscopio invertido modelo DM IRM de marca Leica. La composición química del acero se determinó mediante un espectrómetro de emisión de chispa modelo Spectrolab Jr CCD de Spectro, al igual se determinó la dureza Vickers de dicho acero mediante un Microdurómetro Duramin-20.

Procedimiento:

- A la barra de acero proporcionada por el Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM se cortaron pequeñas muestras las cuales se pulieron a espejo.
- Las muestras utilizadas para determinar composición y dureza se decaparon con acetona para no tener efecto sobre la medición.
- Una muestra se lijó de manera longitudinal para observar la microestructura, se limpió con acetona para que estuviera libre de grasas. El ataque químico se realizó con NITAL 5 (solución de 5% HNO₃ en etanol) durante un tiempo de 10 segundos, posteriormente se enjuagó con agua y se quitó el exceso con aire.
- La muestra fueron observadas y fotografiadas en el microscopio invertido para determinar de esta manera su microestructura.

IV.2 Preparación de sensores

La preparación de estos sensores están restringidos en forma y tamaño, puesto que se usa un vaso enchaquetado.

Las probetas utilizadas se embutieron en Epofix Resin and Epofix Hardener Struers, ya que soporta la temperatura de 30 °C a la que se realizaron los experimentos. Se utilizó cable de cobre para que se tenga contacto eléctrico entre el acero y la fuente que suministra la corriente, además entre cada barra de acero y el cable se utilizó una ficha de empalme para garantizar el contacto.

Para evitar corrosión por "crevice" entre las barras de acero y la resina epóxica se utilizaron dos recubrimientos diferentes por separado: Pintura Hempel Wash Primer 15200 y un recubrimiento epóxico.

Para conocer y evitar el efecto de la asimetría se construyeron diferentes sensores de corrosión.

- Sensor **S1**, utilizando como recubrimiento pintura

Se utilizaron en total 10 barras de acero 1018, de las cuales 2 barras actuaron como WE (electrodos de trabajo), 4 barras como contraelectrodo (CE) y las 4 restantes como electrodo de referencia (RE).

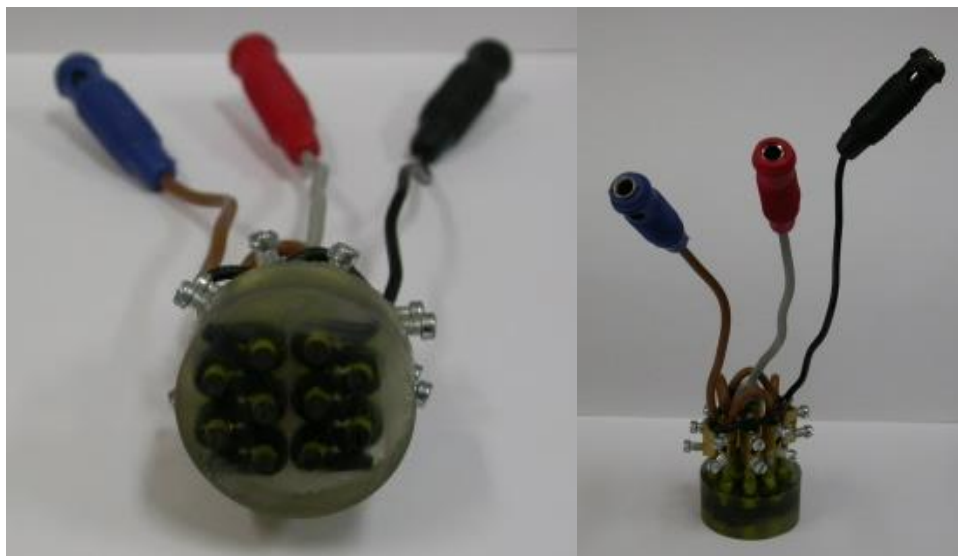


Figura 10. Sensor 1 (S1), 10 barras, 2WE, pintura como recubrimiento.

- Sensor **S2**, utilizando como recubrimiento pintura

En total 12 barras de acero 1018, de los cuales 4 barras actúan como WE, 4 como CE y las últimas 4 como RE.

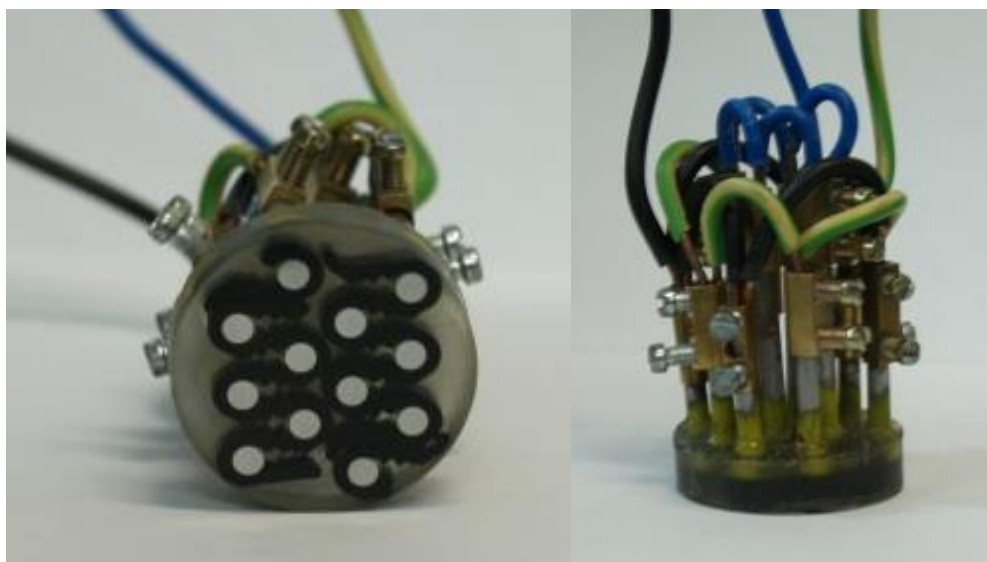


Figura 11. Sensor 2 (S2), 12 barras en total, 4WE, pintura como recubrimiento.

- Sensor **S3**, utilizando como recubrimiento pintura

Se utilizaron 3 barras de acero 1018, donde 1 barra actúa como WE, otra como CE y 1 como RE.

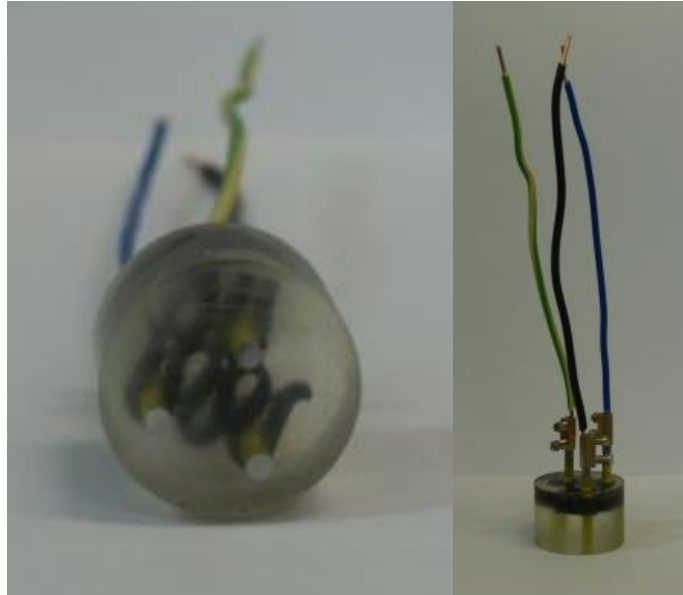


Figura 12. Sensor 3 (S3), 3 barras, 1WE, pintura como recubrimiento.

- Sensor **S4**, utilizando como recubrimiento epóxico.

Son en total 12 barras de acero 1018, donde se utilizan 4 barras como WE, 4 como CE y las últimas 4 como RE.

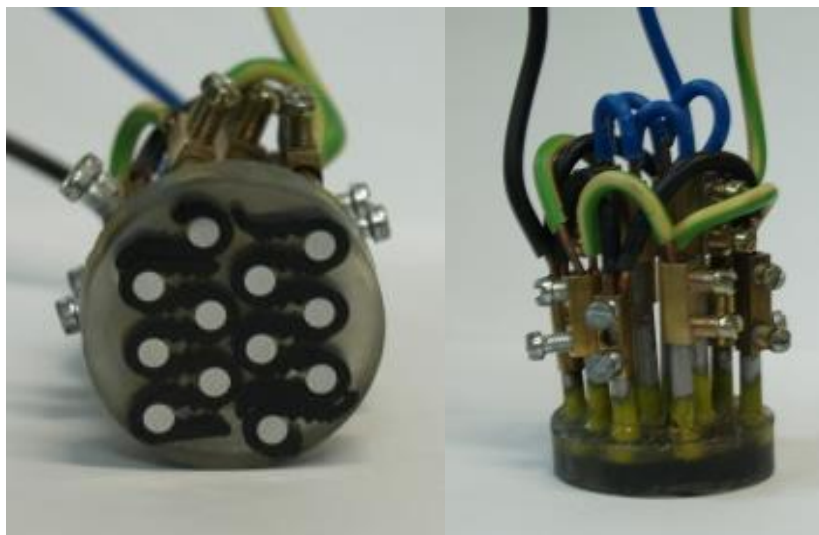


Figura 13. Sensor 4 (S4), 12 barras, 4WE, epóxico como recubrimiento.

Antes de cada prueba electroquímica se lija la probeta para que quede libre de impurezas. El orden del grit (número de grano) de lija es el siguiente: 80, 180, 320, 500, 800, 1200, el número de grano corresponde a la cantidad de cribas por pulgada cuadrada.

IV.3 Preparación de solución de exposición

Para este trabajo se utilizó como solución NaCl a 3 diferentes concentraciones 3.5 % wt. (agua de mar sintética), 0.1 % wt y 0.01 % wt.

Como inhibidor de corrosión NaNO_2 a 0.1% wt y 1 % wt.

IV.4 Eliminación de oxígeno

Se decidió eliminar el oxígeno de forma mecánica, saturando mediante burbujeo de nitrógeno a la solución. Se midió la cantidad de oxígeno presente con ayuda de

un equipo Oxímetro HI9143 de Hanna Instrument que proporciona la lectura de la cantidad de oxígeno en ppm (partes por millón).



Figura 14. Dispositivo para la eliminación de oxígeno con nitrógeno.

IV.5 Preparación del dispositivo para el control de la temperatura

La figura 15 muestra el dispositivo que se utilizó, el cual consta de un circuito cerrado que permite recircular el agua. Mediante un baño de calentamiento se mantiene el agua a la temperatura deseada. Para evitar pérdidas de calor y evaporación de agua se puso una cama de esferas de plástico.



Figura 15. Dispositivo para el control de temperatura.

La celda electroquímica consta de un vaso enchaquetado que permite la recirculación de agua para mantener la solución de exposición a 30 °C. Esta celda se encuentra conectada al equipo mediante cables apantallados y dentro de una caja de Faraday para evitar interferencias por la presencia de radiación electromagnética que pudieran intervenir en la medición de ruido electroquímico.

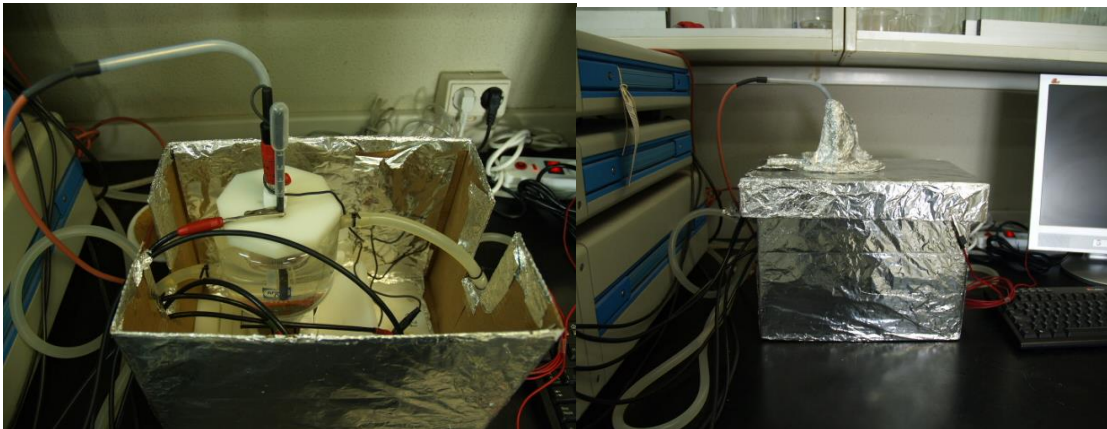


Figura 16. Dispositivo del montaje de la celda electroquímica, dentro de la caja de Faraday.

A su vez la celda electroquímica se conectó al Potenciostato 1287, de Solartron Instruments que permitió realizar las pruebas electroquímicas (potencial en circuito abierto, ruido electroquímico, resistencia de polarización, R_p y curvas de polarización) cabe señalar que el potenciostato está conectado a una

computadora, lo cual permite que los datos de los resultados se almacenen en la misma.



Figura 17. Conexión de la celda electroquímica con el Potenciostato y la computadora.

IV.6 Evaluación del sistema mediante técnicas electroquímicas

Se evaluó el acero 1018 sumergido en solución de a diferentes concentraciones de cloruros, a distintas concentraciones de inhibidor de corrosión y en presencia y ausencia de oxígeno.

Las barras de acero al carbono 1018, fueron pintadas con una imprimación para evitar la corrosión por hendiduras y posteriormente los arreglos fueron embebidos en resina epóxica.

Antes de que inicie cada prueba se pule la probeta con lija 1200 para que esté completamente limpia.

Se utilizó el equipo Solartron Instruments SI 1287, Electrochemical interface. Como dato inicial el programa pide el área de exposición:

Diámetro de la barra= 0.32 cm

$$A = \pi r^2$$

$$A = \pi(0.16cm^2)$$

$$A_1 = 0.08042cm^2$$

$$A_4 = 0.32169cm^2$$

Para la medida simultánea de E y I durante 20 horas se realizaron mediciones continuas de 76 registros de 2048 puntos/registro, la velocidad de adquisición de datos fue de 2,16 Hz con filtro antialiasing.

Después de la medida de EN, se realiza la prueba de polarización lineal, se estiman los valores de Rp de los electrodos de trabajo mediante un barrido de +/- 10 mV.

Para el análisis de las señales experimentales de ruido electroquímico, se empleó el programa MATLAB, este programa permite estimar los parámetros de análisis como \bar{E} , \bar{I} , σ_E , σ_I , R_n .

IV.7 Matriz experimental

A continuación se presenta la matriz experimental para la evaluación de los sensores.

Tabla 1. Matriz experimental para la evaluación de los sensores de corrosión.

Sensor	WE/recubrimiento	prueba	Concentración de cloruros (% en peso)	Electrodo de referencia	Condiciones Aireado/deaireado
1	2/pintura	14,16	3.5	Ag/AgCl	Oxígeno presente en el sistema
		63	0.01	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba
		64	3.5, 1% NaNO ₂ como inhibidor	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
		65	0.01	Acero 1018	Aireado durante toda la prueba
		66	0.1	Acero 1018	Aireado durante toda la prueba
		67	3.5, 0.1% NaNO ₂ como inhibidor	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
2	4/pintura	19	3.5	Ag/AgCl	Oxígeno presente en el sistema
		20,21,24	3.5	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
		28,29,30	3.5	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo a la prueba
		31,32,33	0.1	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo a la prueba
		34,35,36	0.01	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo a la prueba

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

		38	3.5	Acero 1018	Suministrando oxígeno previo a la prueba
		40,41,42	3.5	Acero 1018	Aireado durante toda la prueba
		43	3.5	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba
3	1/pintura	46,50,53	3.5	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
4	4/epóxico	49	3.5	Acero 1018	Aireado durante toda la prueba
		52,54	3.5	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo a la prueba
		57	0.1	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
		58	0.01	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema
		59	0.1	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba

- La temperatura de todos los ensayos es a 30 °C.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES
Y ANÁLISIS

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo partiendo del análisis metalográfico y químico del acero bajo carbono 1018 y después los resultados de las técnicas electroquímicas, realizándose el análisis de éstos.

V.1 Análisis metalográfico y químico del acero bajo carbono 1018

Se utilizó el microscopio invertido a 500 aumentos para observar la metalografía y se determinó la composición química nominal del acero bajo carbono 1018 (Tabla 2), mediante la técnica de Espectrofotometría de emisión de chispa.

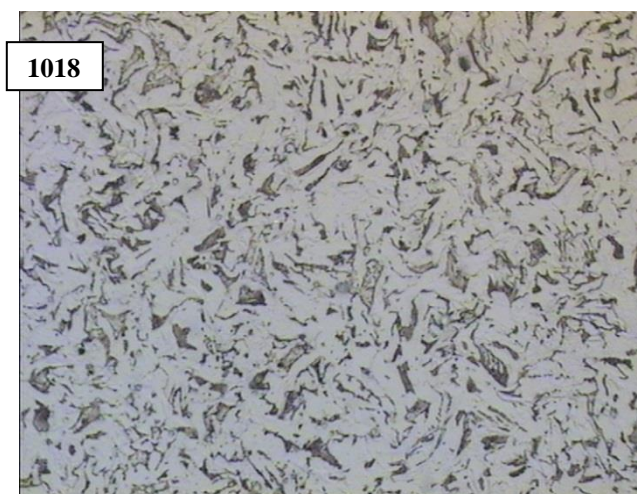


Figura 18. Microestructura del acero bajo carbono 1018 atacado con Nital al 5% durante 10 seg, vista a 500X mediante el microscopio invertido.

Tabla 2. Composición química del acero bajo carbono 1018 mediante la técnica de espectrofotometría de emisión de chispa.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
1018	0.168	0.184	0.65	0.013	0.014	0.024	0.003	0.026	<0.000	0.007

En la microestructura se observa la presencia de ferrita y cementita que son las áreas claras, y las áreas oscuras corresponden a la fase perlita, los cuales son típicos de un acero bajo carbono.

El acero cumple con los requerimientos químicos dados por ASTM tabla A29/A29M-04;

% C (carbono)	% Mn (manganeso)	% P (fósforo)	% S (azufre)
0.15 - 0.20	0.60 - 0.90	0.040 máx.	0.050 máx.

Se asume que los elementos críticos que en este caso son Mn, P, y S cumplen con el estándar establecido.

V.2 Estudio de corrosión de acero bajo carbono 1018 mediante EN (Ruido Electroquímico)

V.2.1 Influencia de la cantidad de los electrodos de trabajo en el sensor

El desarrollo de los sensores es restringido por el efecto de asimetría que puede estar presente en este tipo de diseños.

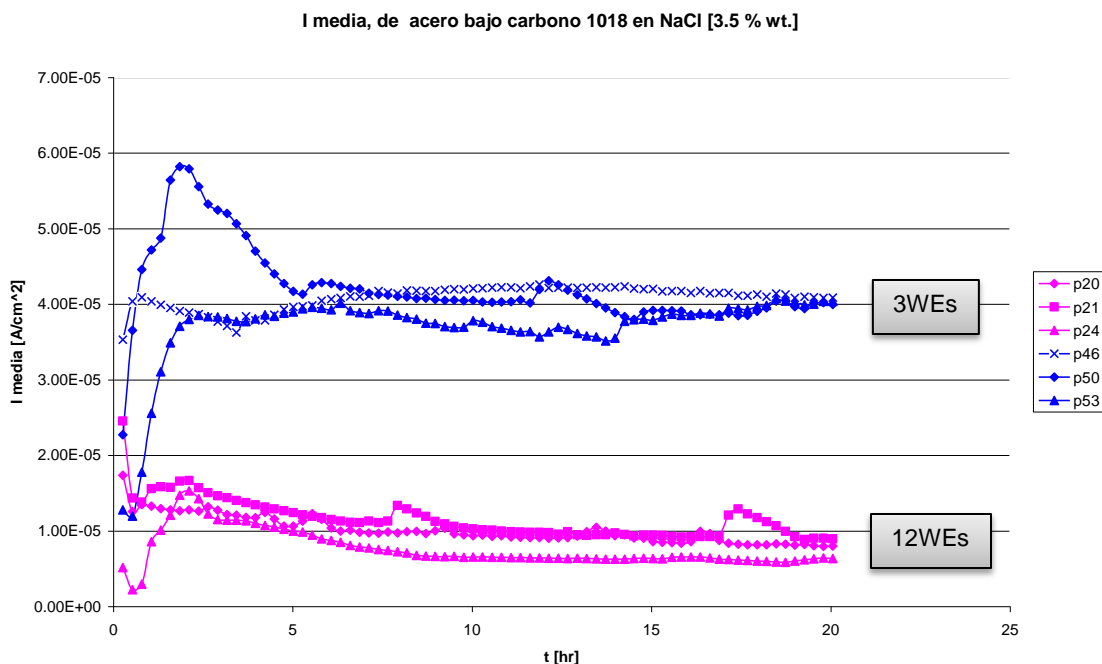
A continuación se muestra el arreglo de conexión en los sensores:



Figura 19. Arreglo de conexión en los sensores

Los electrodos se conectan alternadamente con el fin de reducir al mínimo la asimetría, los centrales fueron utilizados como electrodos de referencia.

Sensor	Prueba	Concentración de cloruros	WE/recubrimiento	Aireado	T °C
S2 12 WEs	p20,p21,p24	3.5 % wt.	4/pintura	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S3 3 WEs	p46,p50,p53	3.5 % wt.	1/pintura	Oxígeno presente en el sistema	30 °C

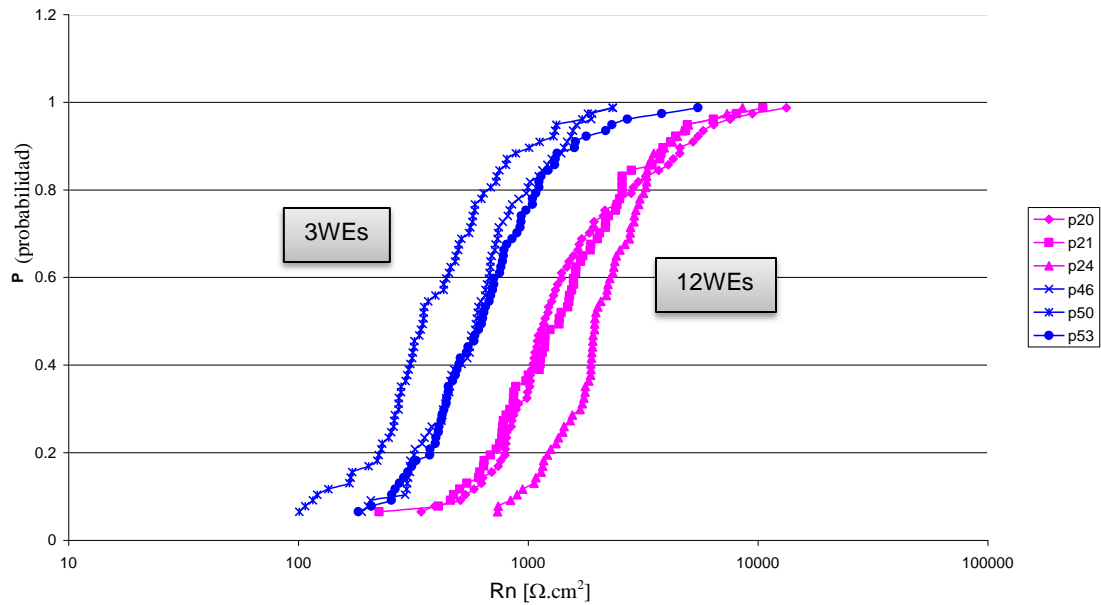


Gráfica 1. Corriente media \bar{I} de un acero bajo carbono 1018 sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor.

En la gráfica 1 se muestran las pruebas p20, p21 y p24 que corresponden al sensor 2 con 12 barras, utilizando 4 de éstas como WE (Electrodo de trabajo), los valores de \bar{I} (corriente media) comienzan con valores que están entre $5.17E-06$ y $2.46E-05$ $[A/cm^2]$, después de 20.0564 horas los valores oscilan entre $6.37E-06$ y $8.97E-06$ $[A/cm^2]$, que son valores menores comparados con los resultados obtenidos para las pruebas p46, p50 y p53 que corresponden al sensor 3 con 3 barras, teniendo así una barra como WE, 1 como RE y 1 como CE para estas pruebas los valores comienzan entre $1.28E-05$ y $3.53E-05$ $[A/cm^2]$, terminando en $4.00E-05$ $[A/cm^2]$.

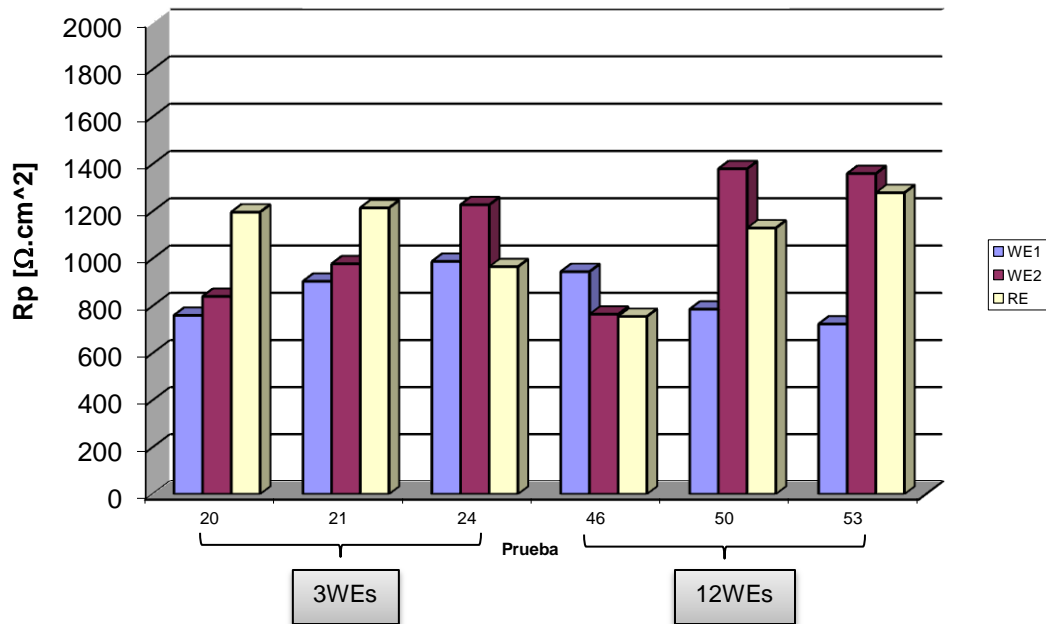
La diferencia de los valores de \bar{I} (corriente media) se atribuyen al fenómeno conocido como asimetría del sistema, donde la \bar{I} es directamente proporcional a la asimetría. ^{Ref. 2,4}

$$\bar{I} \propto \text{asimetría}$$



Gráfica 2. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn) de un acero bajo carbono 1018 sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor.

En la Gráfica 2 se muestran los resultados de probabilidad acumulada las curvas de color azul que corresponden al sensor 3 tienen valores menores con respecto al sensor 2, esto indica que se tiene mejor resistencia al tener 12 barras.



Gráfica 3. Rp de acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor.

En la Gráfica 3 se muestran que los valores de Rp entre los dos sensores son parecidos excepto para la prueba 50 cuyos valores son muy altos.

Las pruebas p20 y p21 tienen las mismas tendencias, donde el WE1 tiene el valor más bajo seguido del WE2 y con el valor más alto RE, y la p24 no sigue esta tendencia ya que el valor mayor lo tiene WE2. Para el S3 que solo tiene 3 barras los resultados no siguen una tendencia tan marcada.

En la figura 20 siguiente se muestra que los valores absolutos de la corriente de acoplamiento son mayores en el sensor con 3WEs, esto significa que el sensor con 12 WEs minimiza la asimetría entre los electrodos de trabajo. También se observa que los valores de Rp de los WE1 y WE2 son más bajos cuando se utiliza el sensor con 12WEs lo que confirma que se minimiza la asimetría.

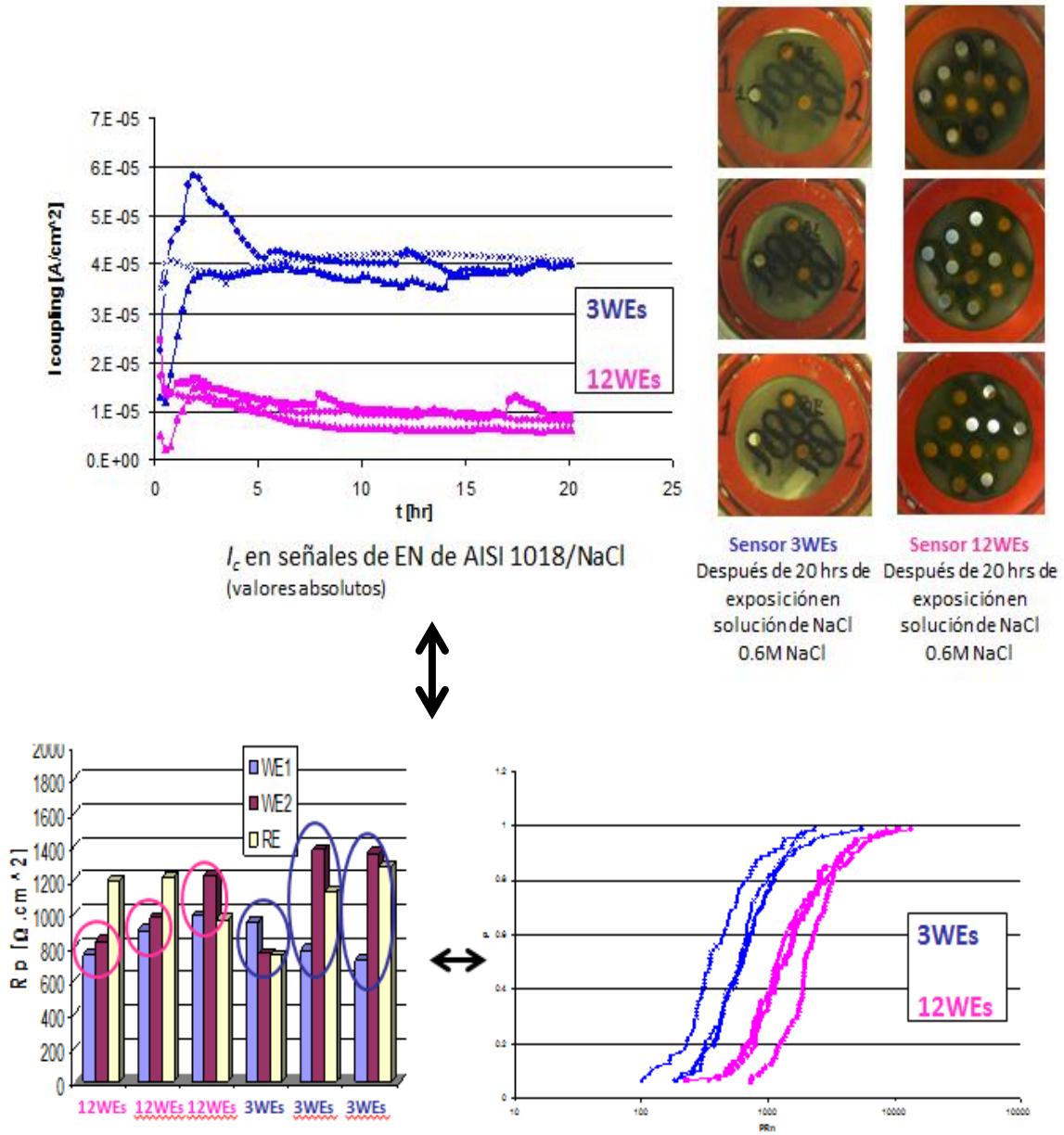
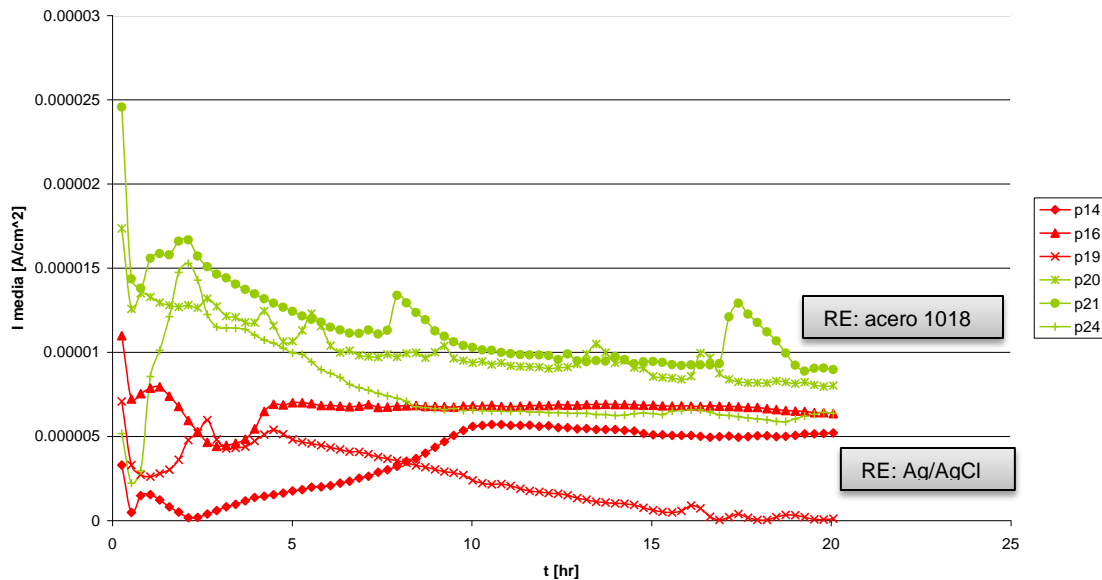


Figura 20. Influencia del número de electrodos de trabajo que se utilizan en el sensor.

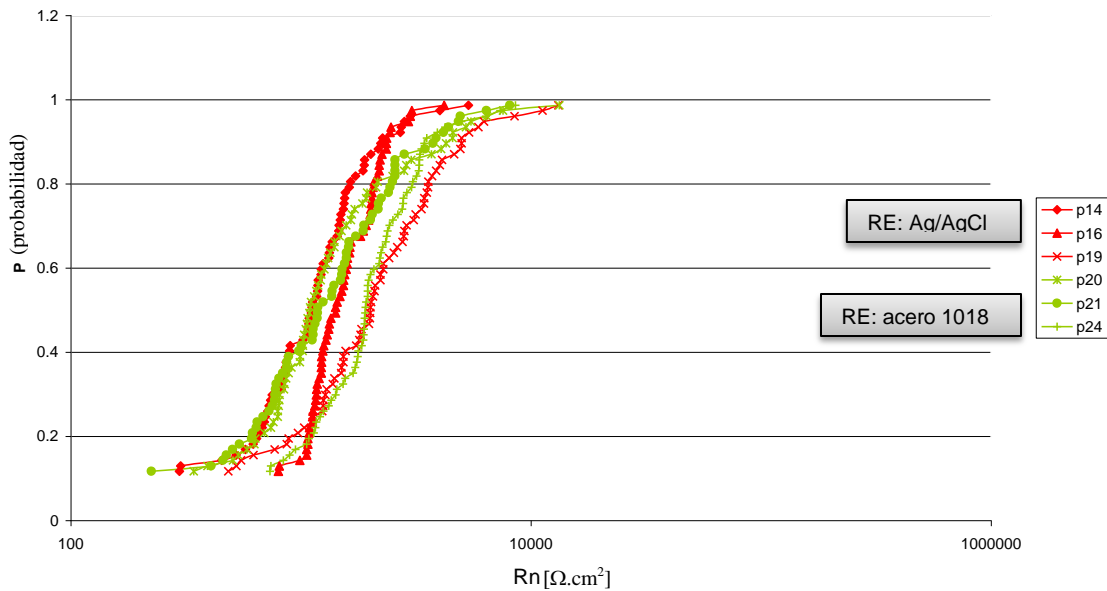
V.2.2. Influencia del electrodo de referencia Ag/AgCl vs. Acero 1018

Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado	T °C
S1 10 WEs	2/pintura	p14,p16	3.5 % wt.	Ag/AgCl	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S2 12 WEs	4/pintura	p19	3.5 % wt.	Ag/AgCl	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S2 12 WEs	4/pintura	p20,p21, p24	3.5 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C



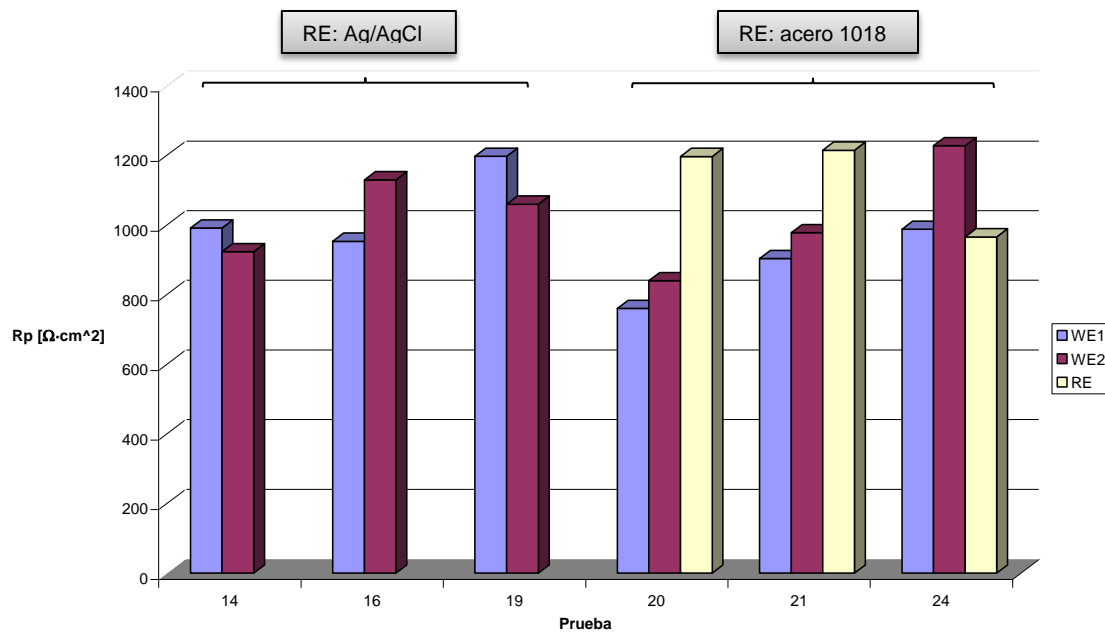
Gráfica 4. Valores de \bar{I} (corriente media) de acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).

En la gráfica 4 se observa que al utilizar como electrodo de referencia el Ag/AgCl, los valores de corriente comienzan entre $3.2953E-06$ y $1.0981E-05$ [A/cm²], y a partir de 10 horas se tiene un comportamiento estable. Sin embargo, al utilizar como electrodo de referencia el mismo material que es acero 1018, que corresponde a las pruebas p20, p21 y p24, comienzan con valores de corriente entre $0.171E-06$ y $2.4551E-05$ [A/cm²], aunque se puede decir que aproximadamente a las 9 horas se da una estabilización del sistema y el valor de corriente media después de 20 horas de monitoreo está comprendido entre $5.2033E-06$ y $8.9682E-06$ [A/cm²], descartando los valores de la prueba p19.



Gráfica 5. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn) de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).

En la Gráfica 5 se muestra que los valores de PRn entre los dos electrodos de referencia utilizados comienzan y terminan aproximadamente en el mismo rango, es decir las curvas se superponen por lo que se establece que para éste caso se puede utilizar cualquiera de los dos electrodos de referencia.



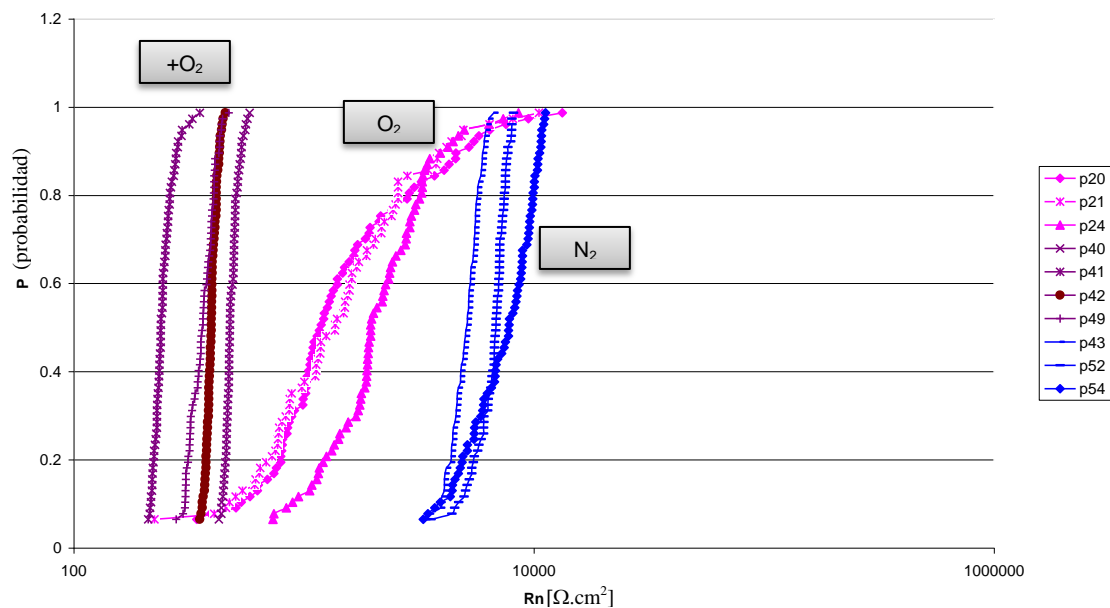
Gráfica 6. Valores de Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del electrodo de referencia (Ag/AgCl vs. acero 1018).

Los valores de Rp para las pruebas p14, p16 y p19 se muestran en la Gráfica 6, donde se utilizó como electrodo de referencia el Ag/AgCl, son un poco mayores en comparación de las pruebas donde se utilizó el acero 1018 como RE.

V.2.3 Influencia de la cantidad de oxígeno presente en el sistema

Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado/deaireado	T °C
S2 12WE	4/pintura	p20,p21 ,p24	3.5 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S2 12 WE	4/pintura	p40,p41 ,p42	3.5% wt.	Acero 1018	Aireado con oxígeno durante toda la prueba	30°C

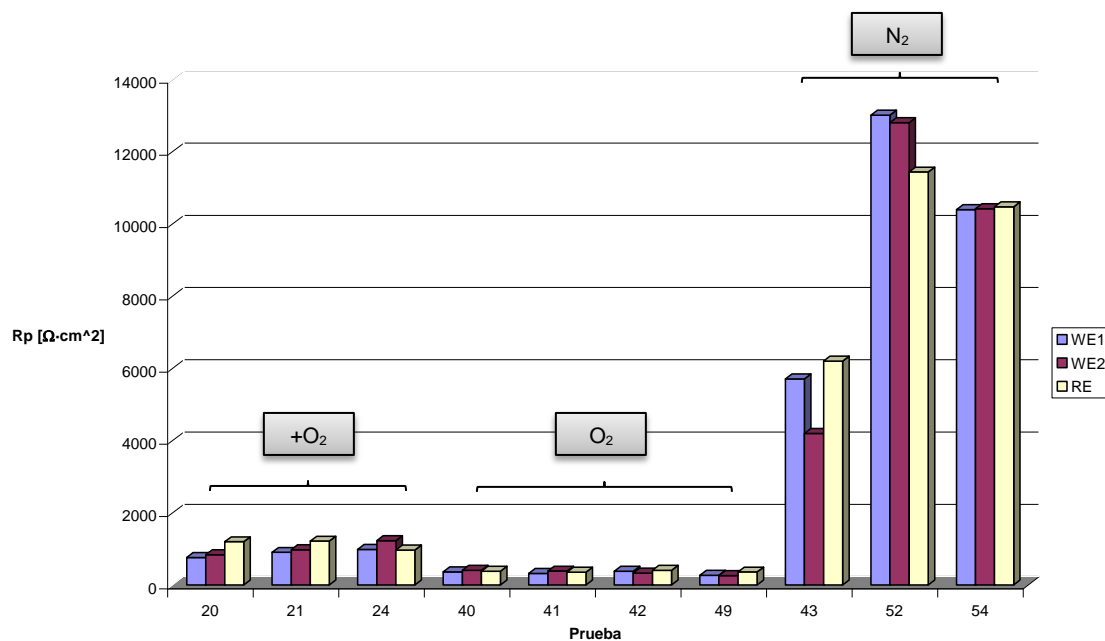
S4 12 WE	4/epóxico	p49	3.5% wt.	Acero 1018	Aireado con oxígeno durante toda la prueba	30°C
S2 12WE	4/pintura	p43	3.5% wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30°C
S4 12WE	4/epóxico	P52,p54	3.5% wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30°C



Gráfica 7. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno durante toda la prueba y deaireando la solución con nitrógeno durante toda la prueba).

En la gráfica 7 los valores más pequeños se tienen en las pruebas p40, p41, p42 y p49. Para las tres primeras se utilizó el sensor S2 que consta de 12 barras utilizando como recubrimiento pintura y para p49 se usó el sensor S4 donde se

empleó epóxico como recubrimiento y aireado durante toda la prueba oxígeno a flujo constante teniendo valores constantes de principio a fin del ensayo después se tienen las pruebas p20, p21 y p24 que corresponden al sensor S2 en NaCl al 3.5 % wt. aireada, comenzando con valores pequeños al igual que la solución a la cual se suministró oxígeno durante toda la prueba de forma mecánica, pero conforme transcurre el tiempo los valores van aumentando considerablemente hasta el término de la prueba. Para los experimentos de aireado con nitrógeno durante toda la prueba con un flujo constante, p43, p52 y p54, comienzan con valores de $3300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de R_n a comparación del valor de $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente de las otras condiciones, además entre ellas no existe una tendencia y al finalizar la prueba terminan a muy diferentes valores.



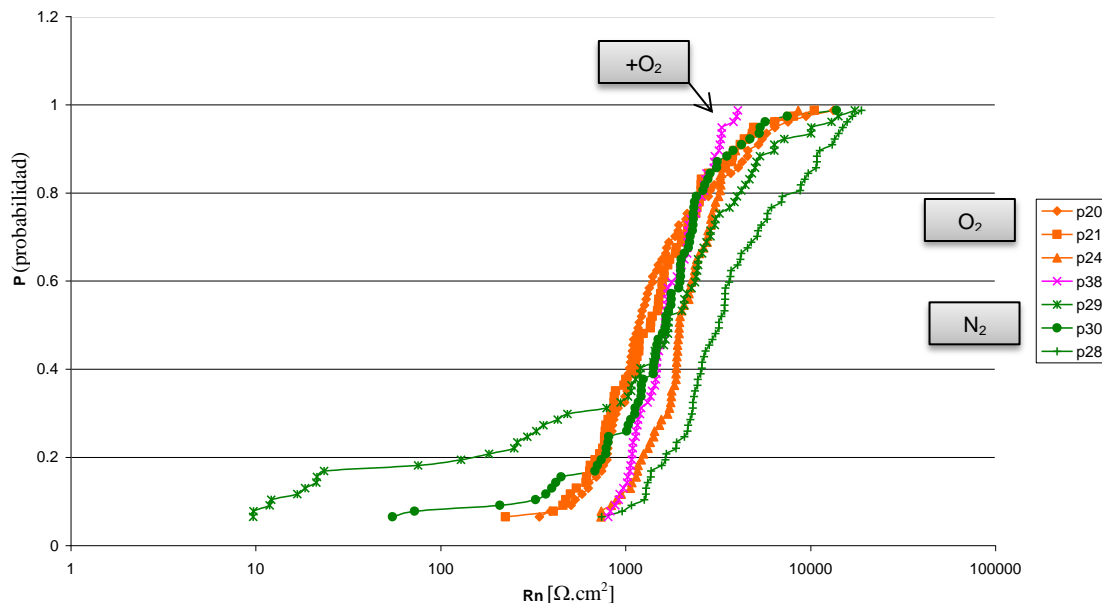
Gráfica 8. Valores de R_p de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno durante toda la prueba y de aireado la solución con nitrógeno durante toda la prueba).

En la gráfica 8 las pruebas que tienen menor resistencia a la polarización son la p40, p41, p42 y p49, donde el sistema es aireado con oxígeno durante toda la

prueba, teniendo valores entre 320 y 380 $\Omega \cdot cm^2$, después las pruebas p20, p21 y p24 que están aireadas (contenido normal de oxígeno en la solución), tienen valores entre 759 y 1200 $\Omega \cdot cm^2$ y las pruebas o ensayos con mayor resistencia a la polarización son las p43, p52 y p54 cuya condición es de aireada de forma mecánica con nitrógeno durante toda la prueba, aunque p43 presenta los valores más pequeños con 4194 $\Omega \cdot cm^2$ y p52 tiene los valores más altos con 13005 $\Omega \cdot cm^2$.

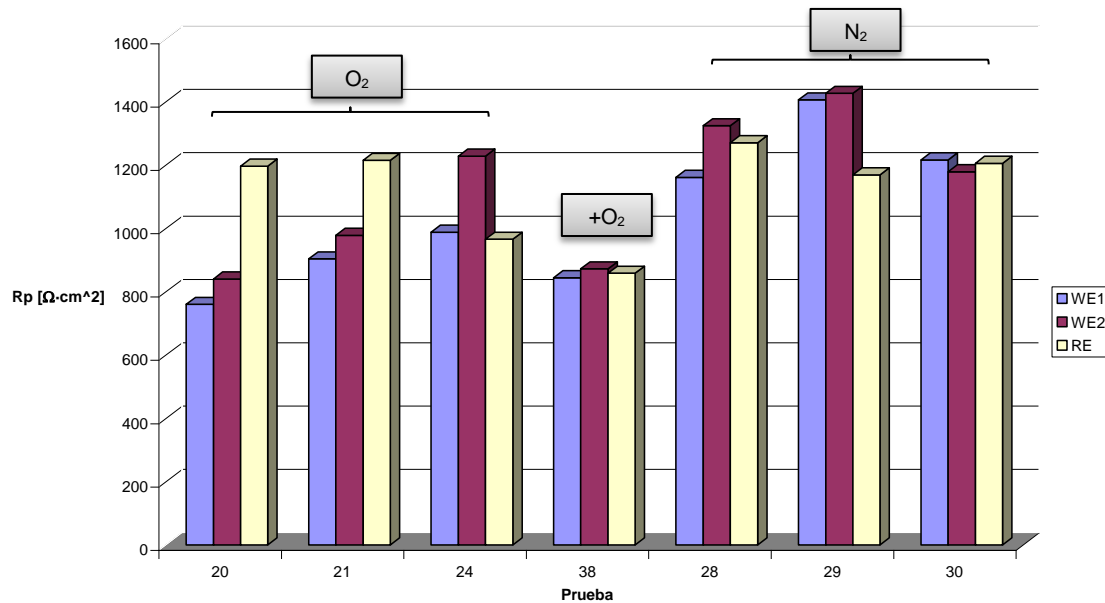
V.2.4 Influencia de la cantidad de oxígeno presente en el sistema

Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado/de aireado	T °C
S2 12 WE	4/pintura	p20,p21, p24	3.5 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S2 12 WE	4/pintura	p38	3.5 % wt.	Acero 1018	Suministran oxígeno previo al ensayo	30 °C
S2 12 WE	4/pintura	p28,p29, p30	3.5 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo al ensayo	30 °C



Gráfica 9. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno previo al ensayo y deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo).

En la Gráfica 9 las pruebas comienzan en un rango de valores entre 54 y 700 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, al contraponer las curvas de las diferentes condiciones de estudio éstas se empalman por lo cual se puede decir que la forma de airear o deairear la solución, en este caso, no fue la correcta, pues no se ve ninguna diferencia entre éstas.



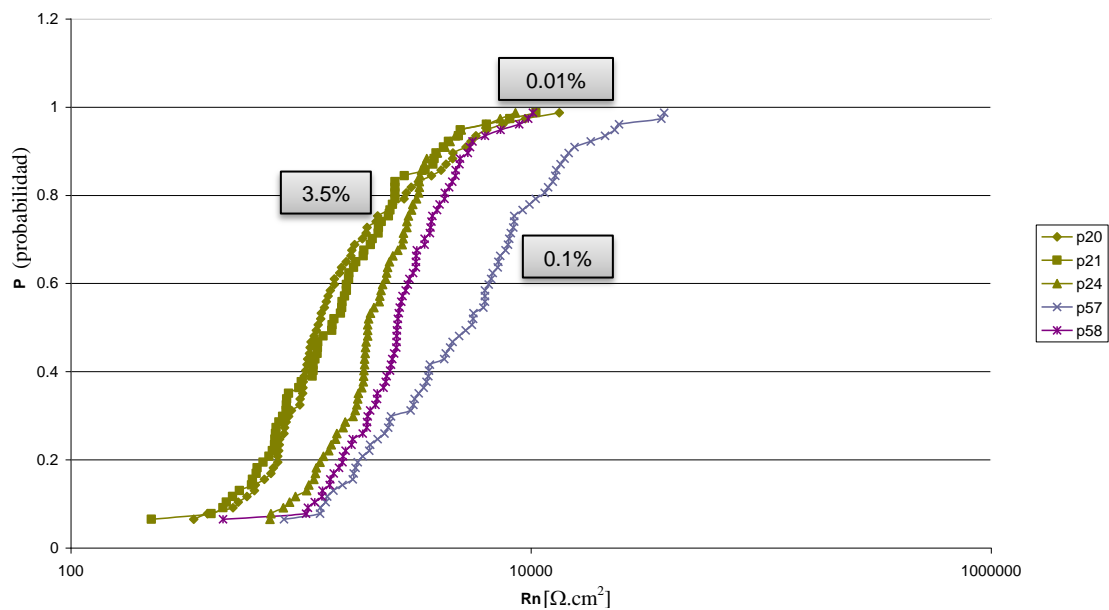
Gráfica 10. Rp (Resistencia a la polarización) de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt. Influencia del oxígeno presente en la solución (pruebas con el oxígeno normal presente en la solución, suministrando oxígeno previo al ensayo y deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo).

En la gráfica 10 los valores de Rp entre p20, p21 y p24 aireado con el oxígeno normal presente en la solución y p38 que fue aireada con oxígeno antes de la prueba, no hay una diferencia marcada, aunque esta última es la que presenta menor resistencia a la polarización.

V.2.5 Influencia de la concentración de Cloruros en sistema aireado

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de Cloruros con la solución aireada (cantidad de oxígeno normal presente en el sistema).

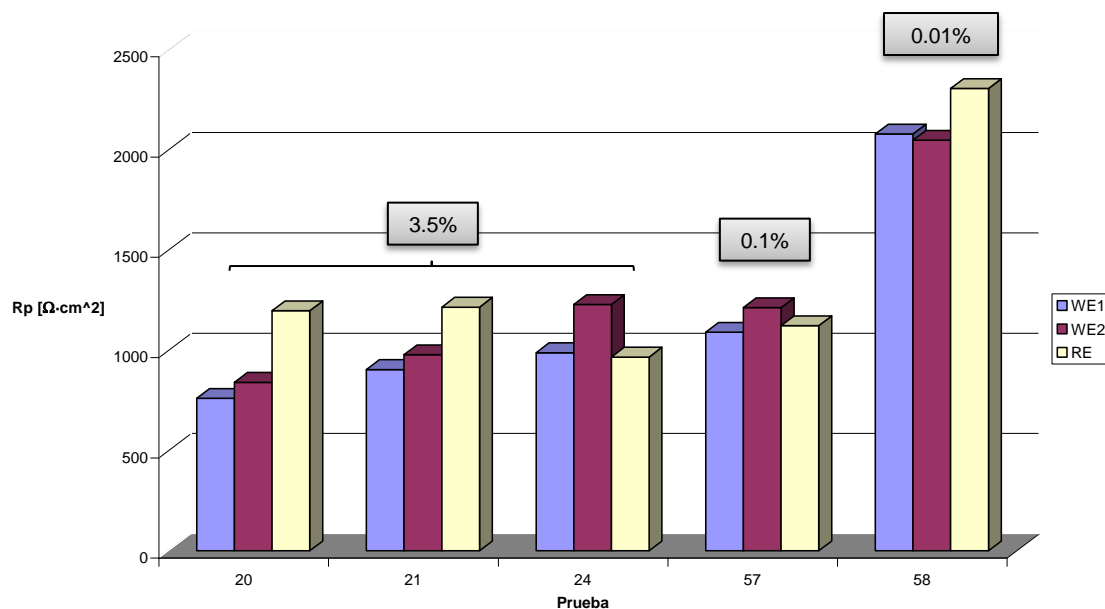
Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado/de aireado	T °C
S2 12 WE	4/pintura	p20,p21 ,p24	3.5 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S4 12 WE	4/epóxico	p57	0.1 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S4 12 WE	4/epóxico	p58	0.01 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C



Gráfica 11. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl a diferentes concentraciones. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), con el oxígeno normal presente en la solución.

En la gráfica 11, las pruebas p20 y p21 que son a una concentración de 3.5% wt., comienzan con valores de 224 y 342 $\Omega \cdot cm^2$ respectivamente, la p24 que también corresponde a una concentración de 3.5% wt. comienza a 734 $\Omega \cdot cm^2$ y terminan la prueba entre valores de Rn de 10177 $\Omega \cdot cm^2$ para la prueba p57 que corresponde a la concentración de 0.1% wt. comienza a un valor de 844 $\Omega \cdot cm^2$ de Rn y termina con un valor de Rn de 37923 $\Omega \cdot cm^2$, para p58 que corresponde a la concentración de 0.01% wt. comienza en 457 $\Omega \cdot cm^2$ y termina en 10177 $\Omega \cdot cm^2$.

Aquí la influencia de la concentración de Cloruros está marcada por el desplazamiento de las curvas hacia la derecha teniendo mayor resistencia a menor concentración de cloruros.



Gráfica 12. Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl a diferentes concentraciones. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), con el oxígeno normal presente en la solución.

En Rp las pruebas p20 y p21 los valores van aumentando, el valor más bajo es para el WE1, después sigue el WE2 y el valor más alto es para RE, para p24

teniendo las mismas condiciones de una concentración de 3.5% wt., aireada, el valor más pequeño es para el RE, seguido del WE1 y con el valor más alto el WE2 y sus valores de resistencia a la polarización van de $759 \Omega \cdot cm^2$ a $1227 \Omega \cdot cm^2$ siendo éstos los valores más pequeños de la gráfica seguidos de los resultados para p57 que corresponde a una concentración de NaCl al 0.1% wt., teniendo valores de $1089 \Omega \cdot cm^2$ para WE1, de $1121 \Omega \cdot cm^2$ para el WE2.

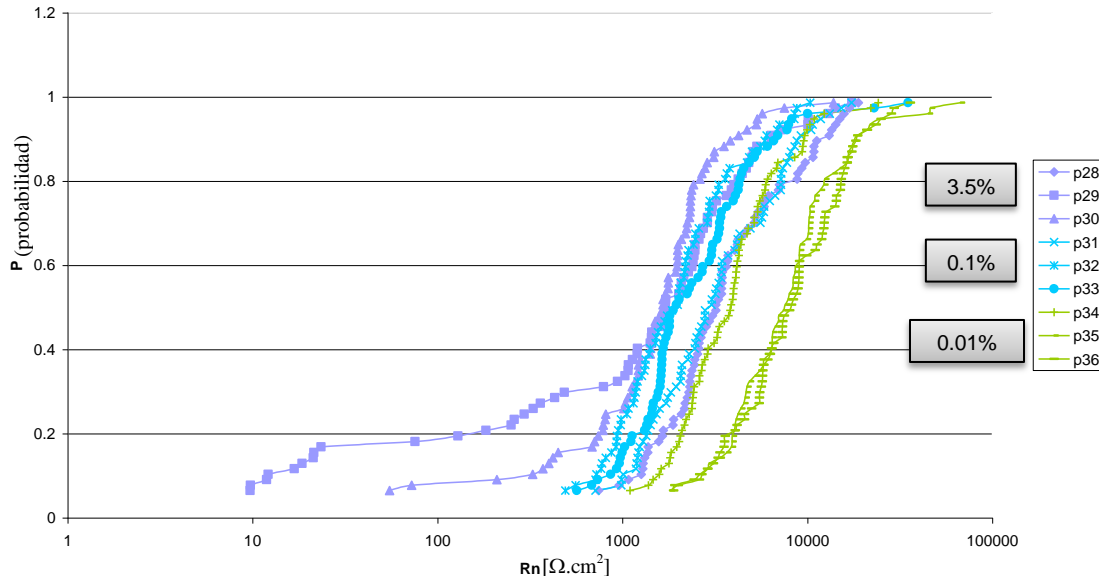
La prueba que tiene mayor resistencia a la polarización es p58 con valor de $2046 \Omega \cdot cm^2$ para WE2, $2077 \Omega \cdot cm^2$ para WE1 y $2304 \Omega \cdot cm^2$ para RE, teniendo así una tendencia de a menor concentración de NaCl, mayor es la resistencia a la polarización.

V.2.6 Influencia de la concentración de Cloruros con solución deaireada de forma mecánica previo al ensayo

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de Cloruros con la solución deaireada con nitrógeno previamente a cada ensayo.

Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado/deaireado	T °C
S2 12 WE	4/pintura	p28,p29, p30	3.5 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo al ensayo	30 °C
S2 12 WE	4/pintura	p31,p32, p33	0.1 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo al ensayo	30 °C

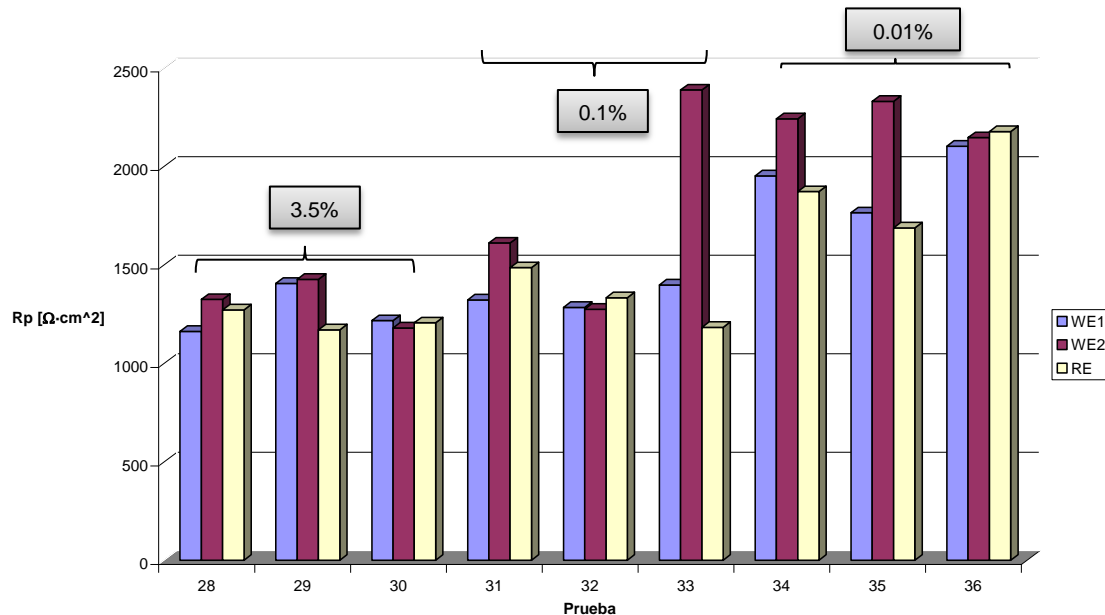
S2 12 WE	4/pintura	p34,p35, p36	0.01 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ previo al ensayo	30 °C
-------------	-----------	-----------------	---------------	---------------	-----------------------------------------------------	-------



Gráfica 13. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo.

En la gráfica 13 las curvas de p28, p29 y p30 que corresponden a la concentración de 3.5% wt. comienzan con un rango de valores de 9.69 y 712 $\Omega \cdot cm^2$ de Rn, terminando en un rango de 13830 y 18813 $\Omega \cdot cm^2$. Las pruebas a una concentración de 0.1% wt. comienzan entre 490 y 712 $\Omega \cdot cm^2$, terminando la prueba entre valores de 18340 y 35964 $\Omega \cdot cm^2$. En p34, p35 y p36 que son a 0.01% wt. comienzan en 1095 y 1887 $\Omega \cdot cm^2$, terminando a 24095, 35964 y 6711 $\Omega \cdot cm^2$.

De acuerdo a los valores antes mencionados se puede decir que a la disminución de la concentración de Cloruros aumenta el valor de Rn en el que comienza la prueba, pero al finalizar ésta, la concentración de 3.5% wt. y 0.1% wt. terminan en un mismo rango de valores pero para 0.01% wt. termina con los valores más altos de Rn, esto se debe a que después de transcurrido el ensayo la solución aumentaba la cantidad de oxígeno presente es por eso que se alcanza a apreciar el desplazamiento de las curvas hacia la derecha que está dado por la concentración de cloruros.



Gráfica 14. Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno previo a cada ensayo.

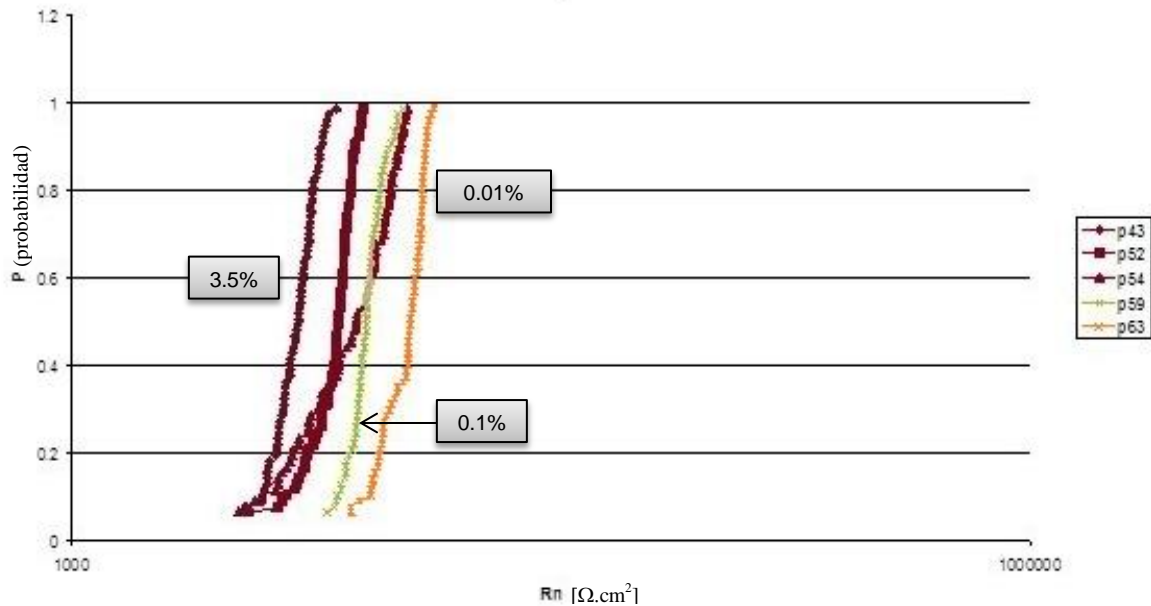
En la gráfica 14, para p28, p29 y p30 a una concentración de 3.5% wt. de cloruros los valores de resistencia a la polarización son entre 1161 y 1425 $\Omega \cdot cm^2$. Para las pruebas que son a 0.1% wt. tienen valores mayores comparando con la concentración de 3.5 % wt. comprendidos entre 1182 a 2386 $\Omega \cdot cm^2$ para p33 que se dispara el valor a comparación de p31 que es de 1609 $\Omega \cdot cm^2$, y los valores

más altos se dan a una concentración de 0.01% wt. de NaCl que van de 1686 a 2328 $\Omega \cdot cm^2$ esto indica que conforme disminuye la concentración de Cloruros presentes en el sistema aumenta la resistencia a la polarización.

V.2.7 Influencia de la concentración de NaCl con solución deaireada durante toda la prueba.

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de Cloruros con la solución deaireada con nitrógeno durante toda la prueba.

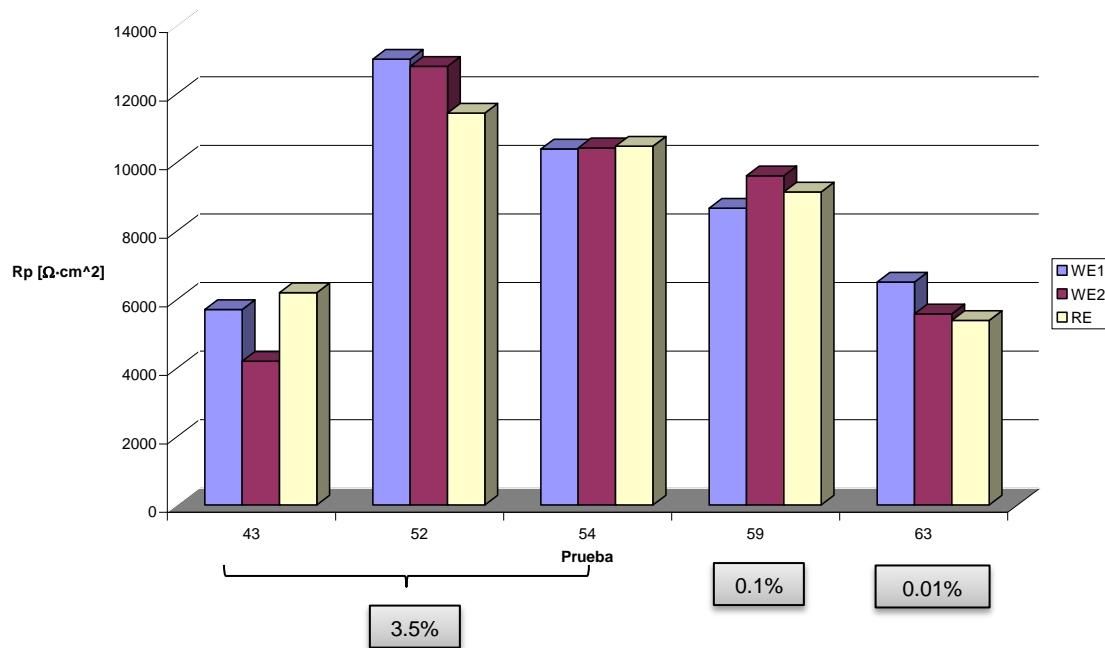
Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de cloruros	RE	Aireado/deaierado	T °C
S2 12 WE	4/pintura	p43	3.5 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30 °C
S4 12 WE	4/epóxico	p52,p54	3.5 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30 °C
S4 12 WE	4/epóxico	p59	0.1 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30 °C
S1 10 WE	2/pintura	p63	0.01 % wt.	Acero 1018	Deaireado con N ₂ durante toda la prueba	30 °C



Gráfica 15. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt.), deaireando la solución con nitrógeno durante todo el ensayo.

En la gráfica 15 para p43, p52 y p54 que corresponden a una concentración de 3.5% wt. de NaCl, inician a $3302 \Omega \cdot cm^2$, y terminan en $6689 \Omega \cdot cm^2$, $8145 \Omega \cdot cm^2$ y $11209 \Omega \cdot cm^2$ respectivamente, para p59 que corresponde a una concentración de 0.1% wt. comienza en $6553 \Omega \cdot cm^2$ y finaliza con un valor de $10872 \Omega \cdot cm^2$ y p63 que es a una concentración de 0.01% wt. empieza en $7457 \Omega \cdot cm^2$ y concluye con un valor de $13507 \Omega \cdot cm^2$ de Rn.

Aunque la curva correspondiente a la prueba p54 se desplaza hacia la derecha, se tiene la tendencia de que a menor concentración, mayores son los valores de Rn.



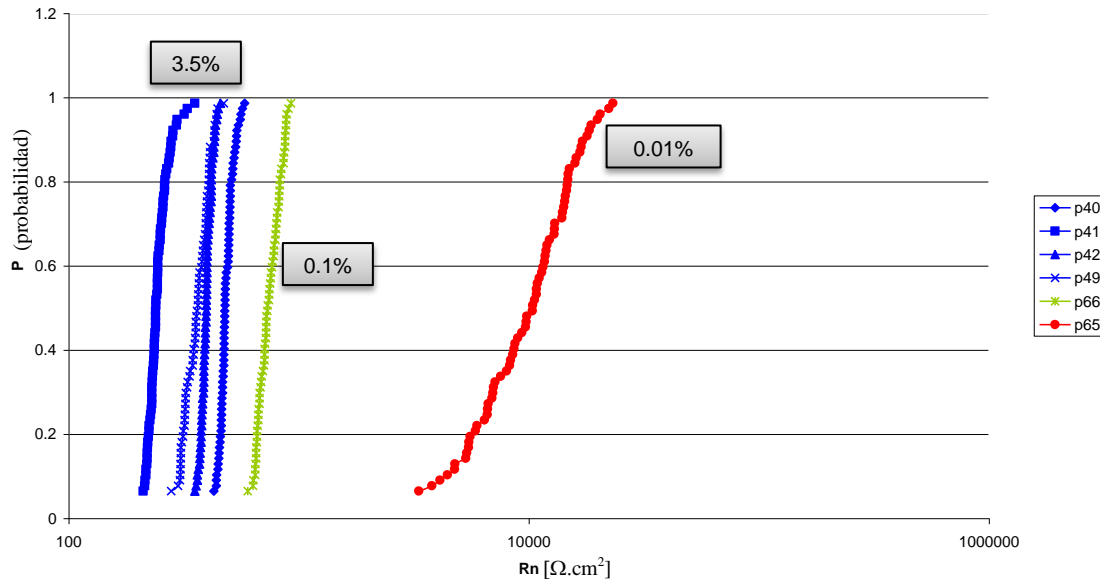
Gráfica 16. Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), deaireando la solución con nitrógeno durante todo el ensayo.

En la gráfica 16 para la concentración de 3.5% wt., p43 tiene los valores menores comparados con los de p52 y p54, teniendo 4194 $\Omega \cdot cm^2$ en WE2, 5707 $\Omega \cdot cm^2$ para WE1 y 6197 $\Omega \cdot cm^2$ en RE y para p52 se tienen 13005 $\Omega \cdot cm^2$ en WE1, para p59 que corresponde a una concentración de 0.1% wt. tiene en WE2 9605 $\Omega \cdot cm^2$ y p63 que es a 0.01% wt. se tiene 6503 $\Omega \cdot cm^2$ para WE1, 5576 $\Omega \cdot cm^2$ en WE2 y 5388 $\Omega \cdot cm^2$ para RE, independientemente de los resultados obtenidos para p43, se puede establecer que la concentración es directamente proporcional a la resistencia a la polarización.

V.2.8 Influencia de la concentración de Cloruros en una solución aireada durante todo el ensayo.

En este apartado se analiza la influencia de la concentración de NaCl con la solución aireada durante toda la prueba.

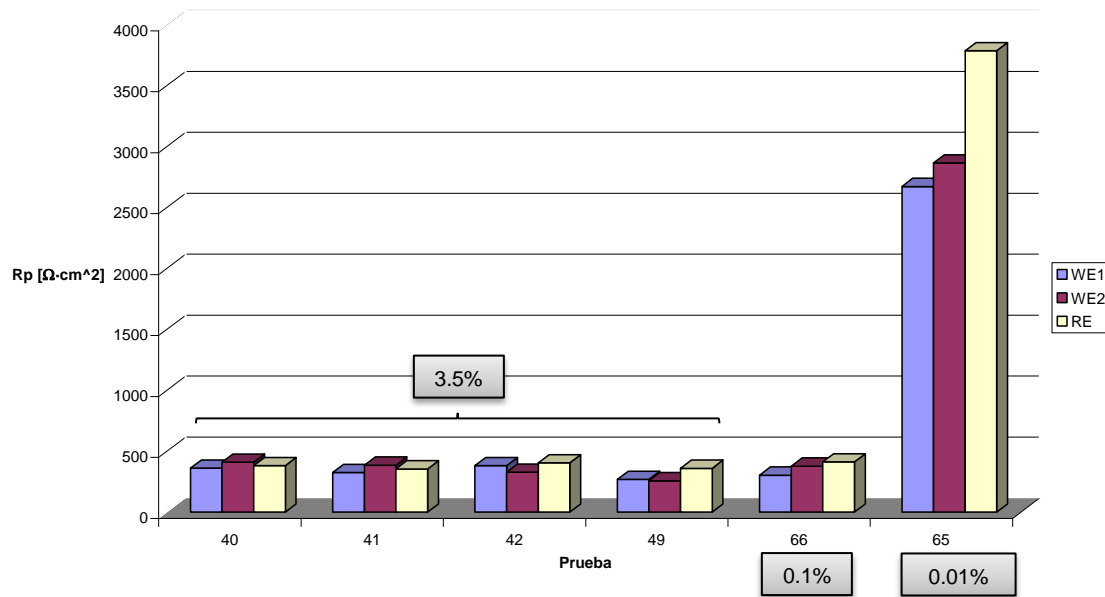
Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de Cloruros	RE	Aireado/deaierado	T °C
S2	4/pintura	p40,p41 ,p42	3.5 % wt.	Acero 1018	Aireado durante todo el ensayo	30 °C
S4	4/epóxico	p49	3.5 % wt.	Acero 1018	Aireado durante todo el ensayo	30 °C
S1	2/pintura	p66	0.1 % wt.	Acero 1018	Aireado durante todo el ensayo	30 °C
S1	2/pintura	p65	0.01 % wt.	Acero 1018	Aireado durante todo el ensayo	30 °C



Gráfica 17. Curva de probabilidad acumulada de los valores de Rn (PRn), de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de Cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt.), aireando la solución durante todo el ensayo.

En la gráfica 17 las pruebas p40, p41, p42 y p49 que son a una concentración de 3.5% wt. comienzan en un rango de valores de Rn de 210 y 426 $\Omega \cdot cm^2$, terminando entre 352 y 579 $\Omega \cdot cm^2$, n valores menores comparados con p66 que pertenece a una concentración de 0.1% wt. la comienza en 598 $\Omega \cdot cm^2$ y finaliza a 925 $\Omega \cdot cm^2$, el resultado para p65 que corresponde a una concentración de 0.01% wt., se marca el efecto de la concentración con el desplazamiento de la curva hacia la derecha por los valores altos de Rn que presenta, iniciando en 3317 $\Omega \cdot cm^2$ y terminando en 23170 $\Omega \cdot cm^2$.

Con estos resultados se puede establecer que a menor concentración se obtiene, mayor valor de Rn.



Gráfica 18. Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido a diferentes concentraciones de cloruros. Influencia de la concentración de NaCl (3.5% wt., 0.1% wt. y 0.01% wt), aireando la solución durante todo el ensayo.

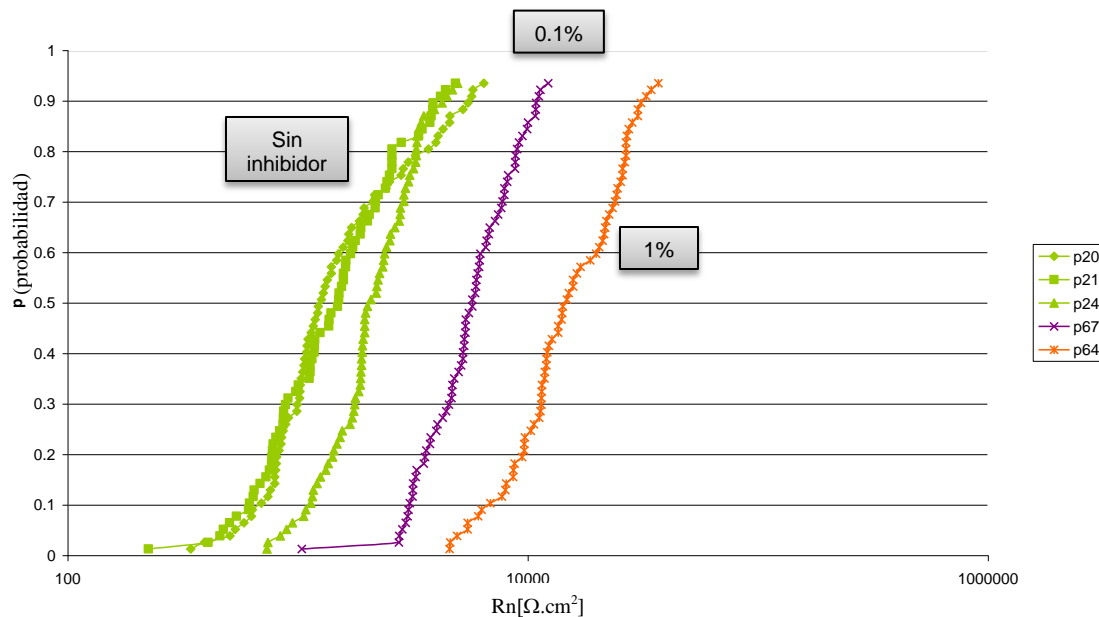
En la gráfica 18 para la concentración de 3.5% wt que corresponde a las pruebas p40, p41, p42 y p49 se tienen valores de resistencia a la polarización entre 257 $\Omega \cdot cm^2$ y 409 $\Omega \cdot cm^2$, para p66 que corresponde a 0.1% wt. de NaCl, los valores que se tienen son de 303 $\Omega \cdot cm^2$ para WE1, 377 $\Omega \cdot cm^2$ de WE2 y 411 $\Omega \cdot cm^2$ para RE.

Los valores mayores se tienen en la prueba p65 que es a una concentración de 0.01% wt. de NaCl teniendo 2671 $\Omega \cdot cm^2$ en WE1, 2864 $\Omega \cdot cm^2$ para WE2 y RE tiene 3785 $\Omega \cdot cm^2$, aunque no hay una diferencia marcada entre los valores de la concentración de 3.5% wt. y 0.1% wt., se puede establecer que la concentración es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización.

V.2.9 Influencia de inhibidor

En este apartado se analiza la influencia del inhibidor NaNO_2 a diferentes concentraciones presente en el sistema a una concentración de 3.5% wt. de Cloruros.

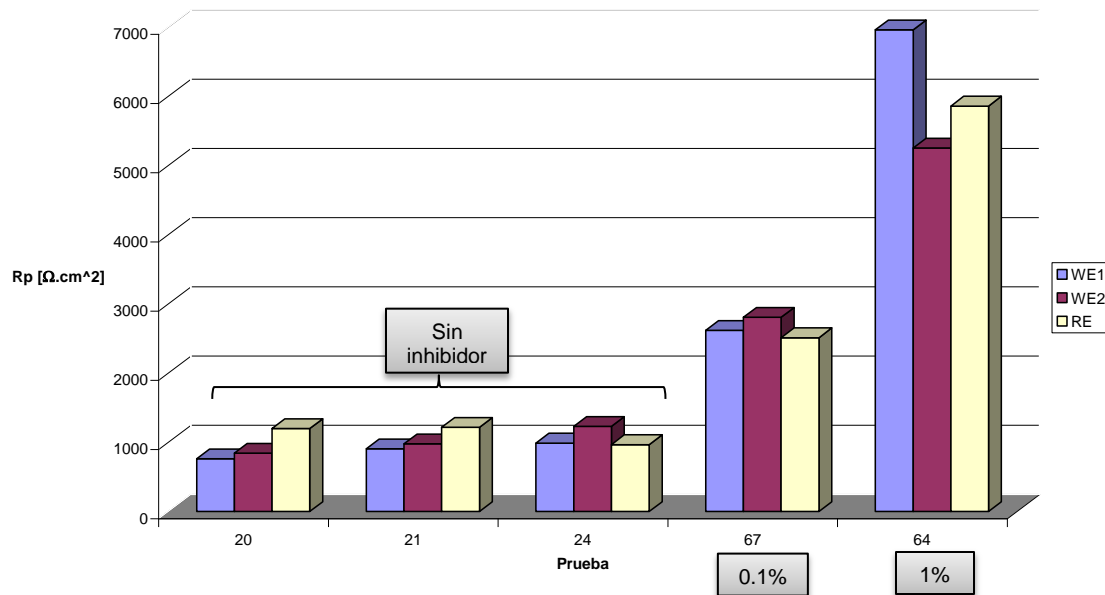
Sensor	WE/recubrimiento	Prueba	Concentración de inhibidor	RE	Aireado/deaerado	T °C
S2 12 WE	4/pintura	P20,p21, p24	Sin inhibidor	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S1 10 WE	2/pintura	p67	0.1 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C
S1 10 WE	2/pintura	p64	1 % wt.	Acero 1018	Oxígeno presente en el sistema	30 °C



Gráfica 19. PRn de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt e inhibidor a diferentes concentraciones. Influencia del inhibidor $NaNO_2$ a diferentes concentraciones (sin inhibidor, 0.1% y 1%).

En la gráfica 19 las pruebas p20, p21 y p24 son sin inhibidor, éstas comienzan en un intervalo de valores de 224 y $734 \Omega \cdot cm^2$ de Rn, terminando entre 4945 y $6417 \Omega \cdot cm^2$. Conforme se agrega inhibidor los valores de Rn aumentan, es decir, para p67 que corresponde a una concentración de 0.1% de $NaNO_2$, se tiene que comienza en $1040 \Omega \cdot cm^2$, terminando en $12241 \Omega \cdot cm^2$ y para p64 que pertenece a 1% de inhibidor va de 4560 a $36822 \Omega \cdot cm^2$, además, cuando se tiene presente inhibidor los valores con los que finaliza el ensayo son mucho mayores, comparando con los valores de inicio.

Con los resultados de Rn obtenidos para estas condiciones se establece que cuanto más cantidad presente de inhibidor en la solución más inhibición se tiene y por lo tanto mayor es el valor de Rn.



Gráfica 20. Rp de un acero bajo carbono 1018, sumergido en NaCl al 3.5% wt e inhibidor a diferentes concentraciones. Influencia del inhibidor NaNO₂ a diferentes concentraciones (sin inhibidor, 0.1% y 1%).

En la gráfica 20 las pruebas que se realizaron sin inhibidor son p20, p21 y p24, para las cuales los valores oscilan entre $759 \Omega \cdot cm^2$ y $1227 \Omega \cdot cm^2$, para cuando se tiene presente inhibidor en un 0.1% el resultado que se tiene es de $2614 \Omega \cdot cm^2$ en WE1, $2804 \Omega \cdot cm^2$ para WE2 y 2509 en RE y cuando se incrementa la cantidad de inhibidor a 1% los valores que se tienen son de $6955 \Omega \cdot cm^2$ para WE1, $5249 \Omega \cdot cm^2$ en WE2 y 5855 para RE.

En este caso, a manera que se incrementa la concentración de inhibidor, mayor es la resistencia a la polarización, por lo cual la concentración de inhibidor es directamente proporcional a la resistencia a la polarización.

$$\% \text{ inhibidor} \propto R_p$$

De acuerdo a la bibliografía donde menciona que la asimetría es directamente proporcional a la corriente media o corriente de acoplamiento, se determina que el sensor de corrosión de 3WEs presenta mayor asimetría ya que tiene un valor de $4.04E-05 \text{ A/cm}^2$ que es mayor comparado al sensor de 12WEs que presenta un valor de $1.28E-05 \text{ A/cm}^2$, esto se corrobora con los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico y resistencia a la polarización donde el sensor de 12 WEs presenta mayor resistencia.

Una vez determinado que el sensor de 12 WEs contrarresta el efecto de la asimetría se continúa con los experimentos para saber el efecto que se tiene sobre el sensor al utilizar un electrodo de trabajo real como el de Ag/AgCl o un electrodo de trabajo nominalmente idéntico, los valores de \bar{I} obtenido para el Ag/AgCl es de $5.2033E-06 \text{ A/cm}^2$ y para el acero 1018 es de $8.9682E-06 \text{ A/cm}^2$ el cual es mayor comparado con el Ag/AgCl. Las curvas obtenidas de resistencia al ruido no tienen un rango de distribución significativo por lo que con estos resultados se puede utilizar cualquiera de los dos electrodos, para resistencia a la polarización se tiene que al utilizar el electrodo de Ag/AgCl se tiene una mayor resistencia comparado con el electrodo de acero 1018.

Debido a que la diferencia de valores no es alta entre los diferentes electrodos, se decidió utilizar como electrodo de referencia el acero 1018.

Una vez establecido el electrodo de referencia a utilizar, el siguiente criterio a analizar es la influencia que tiene el oxígeno en el sistema, se consideraron tres condiciones para realizar los ensayos, la primera condición se hizo con el oxígeno disuelto (DO) en la solución de NaCl al 3.5% a nivel del mar y a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo a la literatura como el Standard Water and Wastewater, 14th ed. en aguas naturales a nivel del mar a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ el DO es de 7.6 mg/L o ppm y el agua de mar es de 8.1 ppm , por lo que para estos ensayos la concentración de oxígeno se encuentra en el rango ya mencionado. La segunda condición es aireando la

solución con oxígeno durante todo el tiempo que dura el ensayo y la última condición es deaireando mecánicamente con N_2 durante todo el ensayo.

De acuerdo a las curvas de probabilidad acumulada de los valores de resistencia al ruido se presenta menor resistencia cuando el sistema es aireado con oxígeno, con respecto a éstas hay un desplazamiento de las curvas del sistema con la cantidad de DO presente, los valores mayores de resistencia se tienen cuando el sistema es deaireado con N_2 , este comportamiento también se obtiene con la técnica de resistencia a la polarización, por lo que a menor cantidad de oxígeno presente mayor es la resistencia.

Otra condición de estudio que se determinó analizar fue el comportamiento del sensor solamente aireando la solución previo al ensayo y deaireando con N_2 previo al ensayo, las curvas de probabilidad de R_n no muestran un comportamiento que determine un proceso por lo que se determina que la forma de airear o deairear la solución no fue la correcta. En resistencia a la polarización se obtienen resultados mayores de R_p para el sistema deairado con N_2 .

También se estudió el comportamiento del sensor a diferentes concentraciones de cloruro en un sistema con la cantidad de DO a nivel del mar y a 30 °C. Para los resultados de R_n se esperaba que los valores mayores de resistencia se obtuvieran a la concentración de cloruros al 0.01%, pero ésta se encuentra entre las curvas de 3.5% y la de 0.1%, pero en resistencia a la polarización se confirma que a menor concentración de cloruros mayor es la resistencia que tiene el sistema.

Una vez teniendo el comportamiento del sensor a diferentes concentraciones es importante evaluar el efecto que se tiene al variar la concentración de cloruros pero también ver la influencia del oxígeno.

La primera condición de estudio es a diferentes concentraciones y deaireando con N_2 previo al ensayo, los resultados muestran que las curvas de probabilidad acumulada, conforme la concentración de cloruros disminuye aumenta R_n , teniendo el mismo comportamiento para R_p .

La segunda condición fue a diferentes concentraciones y deaireando con N_2 durante todo el ensayo, teniendo valores mayores de resistencia a menor concentración de cloruros.

La tercera condición es aireando el sistema durante todo el ensayo, donde es marcada la influencia de la concentración y del oxígeno presente teniendo que a baja concentración la resistencia es mayor tanto para R_n y R_p .

VII. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y al análisis realizado en este trabajo de investigación se llega a las siguientes conclusiones:

- El empleo de varios electrodos de trabajo conectados alternadamente en el sensor EN minimiza la asimetría entre estos electrodos de acero al carbono.
- La cantidad de electrodos presentes influye en la corriente media o de acoplamiento del sistema, a menos electrodos mayor corriente media.
- Los electrodos de acero al carbono pueden ser utilizados como electrodos de referencia, ya que se obtienen resultados similares a los obtenidos con el electrodo de referencia Ag / AgCl. Esto constituye una ventaja si el sensor se emplea en los tanques de almacenamiento.
- Con la presencia de oxígeno en el sistema se obtienen valores menores de resistencia, lo que favorece la corrosión.
- Al disminuir la concentración de cloruros, incrementa el valor de resistencia que tiene el sistema ante procesos de corrosión.
- Al aumentar la concentración de inhibidor se incrementa la inhibición del sistema y disminuye la actividad de la corrosión.
- El sensor multielectrodo empleado es sensible a los diferentes medios de exposición. Se observa que hay una correlación entre las técnicas electroquímicas utilizadas de R_n y R_p .

Sugerencia para trabajos futuros

- El sensor de ruido electroquímico multielectrodo (conectado alternadamente) parece ser válido para controlar la corrosión interna de los tanques de almacenamiento de acero al carbono. Sin embargo, hay que hacer más investigación para analizar el comportamiento del sensor en otros medios de exposición y adaptarlo a las condiciones de la planta.

VII. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Michiel P.H. Brongers. "Hazardous Materials Storage", Appendix G
- [2] J. M. Sánchez-Amaya, "Análisis de ruido electroquímico mediante el exponente de Hurst y ruido de disparo. Aplicaciones en corrosión." Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, Puerto Real, Mayo de 2006, pp. 7-94.
- [3] D.A. Eden, "Electrochemical noise-The first two octaves". CORROSION/98, Houston, Texas, USA NACE, paper 386 (1998), pp. 1-31.
- [4] S. Turgoose y R.A. Cottis, Corrosion Testing Made Easy: "Electrochemical Impedance and Noise", Editor; Barry C. Syrett, Houston, USA NACE International, (1999), pp. 3,6,51-93.
- [5] F. Huet, U. Berocci, C. Gabrielli y M. Keddam, "Noise Measurements in Corrosion". CORROSION/97, Research Topical Symposia, Part I-Advanced Monitoring and Analytical Techniques. New Orleans, Louisiana (1998), pp. 11-30.
- [6] J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roerge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Editores), "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Ed. ASTM STP 1277. West Conshohocken, PA, USA (1996), pp.1-476.
- [7] R.A. Cottis, "Interpretation of Electrochemical Noise Data", Corrosion, Vol. 57, 2001, pp. 265-285.
- [8] G. Blanc, C. Gabrielli y M. Keddam, "Analysis of the electrochemical noise resulting from the anodic dissolution of Fe in acid media" C.R. Hebd Seances Acad. Sci., 283C, 4, (1976), pp. 107-110.
- [9] G. Blanc C. Gabrielli, M. Ksouri y R. Wiart, "Experimental study of the relationship between the electrochemical noise and the structure of the electrodeposits of metals". Electrochemical Acta, 23 (4) (1978), pp. 337-340.
- [10] K. Hladky y J.L. Dawson, "The measurement of localized corrosion using electrochemical noise". Corrosion Science, Vo. 21 (4) (198), pp. 317-322.
- [11] J.L. Dawson, "Corrosion monitoring of Steel in concrete", Proceedings of Corrosion of Reinforcement in concrete construction (1983), London, UK (Ellis Horwood, 1983), pp. 175-191.
- [12] W.P. Iverson, "Formation of Hollow Whiskers form Metals by Reaction with Ferricyanide and Feerocyanide" Nature 213 (1967) pp. 486-487.
- [13] W.P. Iverson, "Transient Voltage changes produced in corroding metals and alloys". Journal of the Electrochemical Society, 115 (1968) pp. 617-619.
- [14] V.A. Tyagai y N.B. Lukyanchikova, "Equilibrium fluctuations in electrochemical processes". Elektrokhimija 3 (3) (1967) pp. 316-322.
- [15] V.A. Tyagai, "Nonequilibrium electrochemical noise in the platinum-iodide/triiodide system". Elektrokhimija 3 (11) (1967) pp.1331-1339.
- [16] V.A. Tyagai y N.B. Lukyanchikova, "Electrochemical noise of iodine reduction on a cadmium sulfide surface". Surface Science 12 (2) (1968) pp. 331-340.
- [17] V.A. Tyagai y G. Ya. Kolvasov, "Contribution of surface states to the charge transport process across cadmium sulfide, cadmium selenide-electrolyte interface". Surface Science, Vol. 28 (2) (191) pp. 423-436.
- [18] V.A. Tyagai, "Faradaic noise of complex electrochemical reactions". Electrochemica Acta, Vol. 16 (10) (1971)pp. 1647-1654.
- [19] V.A. Tyagai, "Noise of electrochemical systems". Elektrokhimija, Vol. 10 (1) (1974) pp. 3-24.
- [20] K. Hladky, "Corrosion Monitoring", US Patent #4575678 (1986).
- [21] S. Ritter, T. Dorsch y R. Kilian. "Using thionates for noise measurements a reasonable combination". CORROSION/2004, New Orleans, Louisiana, NACE,

- paper N^o. 04458 (2004), pp. 1-10.
- [22] J.L. Dawson, K. Hladky, D.A. Eden, "Electrochemical noise-Some new developments in corrosion monitoring", Proceeding of the conference UK Corrosion '83 (1983), Birmingham, UK (Institute of corrosion, 1983), pp. 99-108.
- [23] U. Bertocci, J.L. Mullen y Y.X. Ye, "Electrochemical noise-Some new developments in corrosion monitoring", Proceedings of the conference UK Corrosion' 83, (1983), Bombannes, Francia (Elsevier Science Publishers, 1983), pp. 229-234.
- [24] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, H. Takenouti, "Application of Electrochemical noise measurements to the study of localized and uniform corrosion", Proceedings of 8th European congress on corrosion, paper N^o 37, Vol. 2, (1985), Paris, Francia (Centre Francais de la corrosion, 1985).
- [25] J. Steward, D.E. Williams, "The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions". Corrosion Science, Vol. 33 (3) (1992), pp. 457-474.
- [26] D.A. Eden, D.G. John, J.L. Dawson, "Corrosion Monitoring", UK patent 8611518 (1986), US Patent 513967 (1992).
- [27] D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John y J.L. Dawson, "EN Simoltaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from corroding Electrodes". CORROSION/86, Houston, Texas NACE (1986), paper No. 274.
- [28] A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci y F. huet, "Measurements of the Noise Resistance for Corrosion Applications". CORROSION, Vol. 57 (1) 2001, pp. 35-42.
- [29] J. Göllner y A. Burkert, "Electrochemical noise measurements at a plant for conditioning of industrial wastewater". Materials and Corrosion 49 (9) (1998) pp. 691-699.
- [30] J.L. Dawson, "Electrochemical Noise Measurements: The Definitive in-situ technique for corrosion applications". Artículo del libro "Electrochemical Noise Measurement Corrosion Applications". Ed. J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson. ASTM STP 1277, West Conshohocken, USA (1996), pp. 3-35.
- [31] A. Legat y A. Kranjc, "Electrochemical Noise in Various Types of Electrolyte Flow". CORROSION/2004, New Orleans, Lousiana, NACE, paper No. 04465 (2004), pp. 1-13.
- [32] H. Bouazaze, F. Huet y R.P. Nogueira, "Monitoring Corrosion and Flow Characteristics in Oil/Brine Mixtures of Various Compositions". CORROSION/2004, New Orleans, Lousiana, NACE, paper No. 04466 (2004), pp. 1-19.
- [33] K.S. Tan, J.A. Wharton y R.J.K. Wood, "Solid particle erosion-corrosion behavior of a novel HVOF nickel aluminum bronze coating for marine applications correlation between mass loss and electrochemical measurements". Wear, Vol. 258 (1-4) (2005) pp. 629-640.
- [34] A. Padilla-Viveros, E. Garcia-ochoa y D. Alazard, "Comparative electrochemical noise study of the corrosión process of carbón Steel by the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio alaskensis* under nutritionally rich and oligotrophic culture conditions". *Electrochimica Acta*, artículo en prensa (2006).
- [35] E. Miranda, M. Bethencourt, M.J. Cano, J.M. Sánchez-Amaya, A. Corzo, J. García de Lomas, J. Botana, M.L. Fardeau, B. Ollivier, "Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator". *Corrosion Science*, Artículo de prensa.
- [36] A. Aballe, "Avances en la evaluación de procesos corrosivos mediante ruido

- electroquímico. Aplicación de wavelets”. Tesis doctoral , Universidad de Cádiz, Puerto Real , junio 2001.
- [37] “Standard Test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, níquel or cobalt based alloys”. ASTM G61-86 (2003).
- [38] “Standard test method for repassivation potential of aluminum and its alloys by galvanostatic measurement” ASTM D6208-97 (2002).
- [39] “Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices”. ASTM F2129-04 (2005).
- [40] “Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements” ASTM G102-89 (2004).
- [41] “Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements” ASTM G5-94 (2004)
- [42] “Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements” ASTM G59-97 (2003).
- [43] “Standard guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods)” ASTM G96-90 (2001).
- [44] P.R. Roberge, R. Beaudoin y V.S. Sastri, “Electrochemical noise measurements for field applications”. *Corrosion Science*, Vol. 29 (10) (1989) pp. 1231-1233.
- [45] W. Zang y G.S. Frankel. “Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024”. *Electrochemical Acta* 48 (2003) pp. 1193-1210.
- [46] J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert y D.C. Silverman. “ASTM Standardization of electrochemical noise measurements”. Artículo del libro “Electrochemical noise measurement for corrosion applications” Ed. J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson ASTM STP 1277, West Conshohocken, USA (1996), pp. 446-470.
- [47] G.L. Edgemon “Design and performance of electrochemical noise corrosion monitoring systems at the Hanford Site”. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper N° 04448 (2004), pp. 1-7.
- [48] G.L. Edgemon, D.F. Wilson, G. Ganapathi. “Development and operation of an electrochemical noise based corrosion monitoring system at oak ridge national laboratory”. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper N° 04449 (2004), pp. 1-21.
- [49] I. Arrieta, A. Sagüés y B. Josheph, “Surface Area Dependence of Electrochemical Potential Noise of Aluminum Alloys in Chloride Media”. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper N° 04456 (2004), pp. 1-16.
- [50] A. Bautista y F. Huet. “Noise resistance applied to corrosion measurements IV. Asymmetric coated electrodes”. *Journal of the electrochemical society*, 146 (1999) pp. 1730-1736.
- [51] A. Bautista, U. Bertocci y F. Huet. “Noise resistance applied to corrosion measurements V. Influence of electrode asymmetry”. *Journal of the electrochemical society*, 148 (10) (2001) pp. B412-B418.
- [52] A. Aballe y F. Huet. “Noise resistance applied to corrosion measurements VI. Partition of the current fluctuations between the electrodes”. *Journal of the electrochemical society*, 149 (3) (2002) B89-B96.
- [53] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna and J.M. Sánchez-Amaya. “Electrochemical evaluation of a high solid coating in acid media”. pp. 193-201, publicado en el libro *Simulation of electrochemical processes*, Ed. WIT Press. Mayo 2005.
- [54] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J.M. Sánchez-Amaya. “ ENM

- study of corrosive systems showing high drift". Proceedings of 15th International Corrosion Congress (ICC), Septiembre 2002, Granada, España. Paper N° 556 pp 1-8.
- [55] F. Mansfeld y H. Xiao. "Electrochemical Noise and Impedance Analysis of Iron in Chloride Media". Artículo del Libro: "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Ed. J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson. ASTM STP 1277, West Conshohocken, USA (1996) pp. 59-78.
- [56] J.B. Lumsden, M. Kending y S. Jeanjaquet. CORROSION/92, NACE (1992) Paper N° 224.
- [57] D.J. Mills, G.P. Bierwagen, B. Skerry y D. Tallman. "Investigation of anticorrosive coatings by the electrochemical noise method". Materials Performance, mayo 1995, pp. 33-38.
- [58] F. Mansfeld y Z. Sun. "Technical note: localization index obtained from electrochemical noise analysis" CORROSION, Vol. 55 (10) (1999) pp. 915-918.
- [59] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu. "Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media". Electrochemical Acta 46 (2001) pp.3651-3664.
- [60] G. Bagley, R.A. Cottis y P.J. Laycock. "Higher order measures for electrochemical noise analysis". CORROSION/99, Houston, Texas, USA NACE, paper N° 191 (1999).
- [61] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet y M. Keddam, "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements.I. Theoretical Analysis", Journal of the Electrochemical Society 144 (1997), pp. 31-37.
- [62] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu and A. Naguib "Concerning trend removal in electrochemical noise measurements", Corrosion Science 43 (2001), pp. 341-352.
- [63] U. Bertocci, F. Huet, R.P. Nogueira y P. Rousseau, "Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise". Corrosion, Vol. 58 (4) (2002), pp. 337-347.
- [64] Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella. "The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA)" Corrosion Science Vol. 38 (1996) p. 1681.
- [65] J.M. Sanchez-Amaya, R.A. Cottis y F.J. Botana, "Shot Noise and Statistical Parameters for the Estimation of Corrosion Mechanisms", Corrosion Science, Vol. 47 (2005), pp. 3280-3299.
- [66] H.A. Al-Mazeedi y R.A. Cottis. "Parameters maps for assessment of corrosion type from electrochemical noise data". CORROSION/2004, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper N° 04460 (2004), pp. 1-10
- [67] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, J.M. Sánchez-Amaya y M. Marcos. "Aplicación de la Desviación absoluta de la mediana (DAM) al análisis de ruido electroquímico", Cerámica y Vidrio Vol. 43 (2) (2004) pp. 176-178.
- [68] D.A. Eden y A.N. Rothwel. "Electrochemical noise data: analysis, interpretation and presentation". CORROSION/92, Houston, Texas, USA NACE, Paper 292.
- [69] I.A. Al-Zanki, J.S. Gill, J.L. Dawson. "Electrochemical noise measurements on mild steel in 0.5M sulfuric acid". Materials Science Forum, Vol. 8 (1986) pp. 463-476.
- [70] R.A. Cottis, M.A.A. Al-Awadhi, H.A. Al-Mazeedi y S. Turgoose. "Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise" Electrochimica Acta, 46, (2001) pp. 3665-3674.
- [71] H.A. Al-Mazeedi and R.A. Cottis, "A Practical Evaluation of Electrochemical Noise Parameters as Indicators of Corrosion Type". Electrochemical Acta (49)

-
- (2004), pp. 2787-2793.
- [72] D.A. Eden y B. Breene. "On-line electrochemical corrosion monitoring in fireside applications" CORROSION/2003, NACE San Diego, CA. Paper 03361.
- [73] A.N. Rotwell y D.A. Eden, "Electrochemical Noise Measurements for Field Applications". CORROSION/92, Houston, Texas, USA NACE, paper 223, 1992.
- [74] G.P. Bierwagen, V. Balbyshev, D. Mills y D. Tallman, "Fundamental Considerations on Electrochemical Noise Methods to Examine Corrosion Under Organic Coatings". En *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings II*. Pennington, New Jersey, Electrochemical Society (1994).
- [75] U. Bertocci, C. Gabrielli. F. Huet, M. Keddam y P. Rousseau, "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements. II. Experimental Test", *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997), pp. 37-43.
- [76] U. Bertocchi, F. Huet y R.P. Nogueira, "Use of multiple reference electrodes I electrochemical noise measurements". *Corrosion*, 59 (7) (2003), pp. 629-634.
- [77] F. Mansfeld y CC. Lee, "The frequency dependence of the noise resistance for polymer-coated metals", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 144 (6) (1997), pp. 2068-2071.
- [78] H.A. Al-Mazeedi and R.A. Cottis, "A Practical Evaluation of Electrochemical Noise Parameters as Indicators of Corrosion Type". *Electrochemical Acta* (49) (2004), pp. 2787-2793.