

00580



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE RUIDO  
ELECTROQUÍMICO  
EN ATMÓSFERAS NATURALES”**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN INGENIERÍA  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

**P R E S E N T A :**

**I.Q. VIANEY TORRES MENDOZA**

*Asesores: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez  
Dr. Esteban Miguel García Ochoa*



**MÉXICO, D.F.**

**2004**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO

*Presidente*

*Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin*

*Vocal*

*Dr. Joan Genescá Llongueras*

*Secretario*

*Dr. José María Malo Tamayo*

*Primer Suplente*

*Dr. Esteban Miguel García Ochoa*

*Segundo Suplente*

*Dr. Tezozomoc Pérez López*

*Sitio donde se desarrolló el tema:*

*Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, edificio D, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Lab. 211, Laboratorio de Corrosión, Ciudad Universitaria.*



*Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez*  
*Asesor*



*Dr. Esteban Miguel García Ochoa*  
*Asesor*



*Vianey Torres Mendoza*  
*Sustentante*

*Este trabajo de tesis forma parte del proyecto FIES-98-01-VI “Aplicación de la Técnica de Ruido Electroquímico al estudio de la Corrosión Atmosférica” con No. Registro 9645-421-20-VII-00.*

## Dedicatorias

*A Martín por el amor que nos une y que se ha reflejado en mi vida académica, sin lugar a duda eres la persona que ha alimentado este corazón haciéndolo cada día feliz sin importar la tempestad.*

*A mis Padres que a lo largo de mi vida siempre creyeron en mí,  
de todo corazón gracias.*

## AGRADECIMIENTOS

*En primera instancia quiero agradecer de forma muy especial al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su apoyo en todos los aspectos y su excelente asesoría en la elaboración de esta tesis.*

*Al Dr. Joan Genescá Llongueras por creer en mí y por su valiosa ayuda en el desarrollo de la tesis.*

*Al Dr. Esteban García Ochoa por su grandiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico durante mis estudios de maestría.*

*Al grupo de Corrosión del departamento de Ingeniería Metalúrgica por la ayuda en el desarrollo de este trabajo.*

*Con mucho cariño a mi gran amiga Griselda Zambrano Rengel por apoyarme cuando más lo necesitaba, mil gracias.*

*A mis compañeros de maestría, Sandra Gómez, Fidel Guadarrama, Pío Quinto Juárez y Celia, por su amistad y cariño.*

*A Josunee Torres Mendoza, se que te falta mucho para lograr lo que siempre has anhelado, pero no te desesperes que también lo conseguirás.*

## ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	III
Introducción	V
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Corrosión Atmosférica	1
1.1.1. <i>Factores que determinan la Intensidad de los Procesos de Corrosión Atmosféricos</i>	2
1.1.2. <i>Climatología de las ciudades de México, Villahermosa y Coatzacoalcos</i>	9
1.2. Técnica de Alambre sobre Tornillo o ensayo CLIMAT	13
1.3. Ruido Electroquímico (EN)	17
1.3.1. <i>Medición de Ruido Electroquímico</i>	18
1.3.2. <i>Análisis de Ruido Electroquímico</i>	20
1.3.3. <i>Series de Tiempo</i>	22
1.3.4. <i>Métodos Estadístico</i>	24
1.3.5. <i>Dominio de la Frecuencia</i>	33
1.3.6. <i>Diseño de Celda en Ruido Electroquímico</i>	35

---

---

1.4. Diseño de la Celda para la Evaluación de la Corrosión Atmosférica por Ruido Electroquímico	36
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
2.1. Técnica experimental	40
2.2. Construcción de los monitores MECA	40
2.3. Ensayo CLIMAT o Técnica “Alambre sobre Tornillo”	44
2.3.1. <i>Material</i>	44
2.3.2. <i>Metodología</i>	44
2.4. Colocación de las probetas	46
2.5. Condiciones de operación o parámetros de prueba	48
2.5.1. <i>Ruido Electroquímico</i>	48
2.5.2. <i>Alambre sobre Tornillo</i>	49
2.5.3. <i>Calendario de pruebas</i>	49
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS	55
3.1. Análisis de la Resistencia en ruido ( $R_n$ )	55
3.1.1. <i>Ciudad de México</i>	56
3.1.2. <i>Villahermosa</i>	59
3.1.3. <i>Coatzacoalcos</i>	63
3.2. Análisis de la raíz cuadrática media de la corriente ( $I_{rms}$ )	64
3.2.1. <i>Ciudad de México</i>	64

---

---

---

---

*ÍNDICE*

---

---

3.2.2. <i>Villahermosa</i>	67
3.2.3. <i>Coatzacoalcos</i>	70
3.3. Análisis del Índice de Localización (I.L)	71
3.3.1. <i>Ciudad de México</i>	71
3.3.2. <i>Villahermosa</i>	75
3.3.3. <i>Coatzacoalcos</i>	79
3.4. Alambre sobre Tornillo	81
Conclusiones	83
Referencias bibliográficas	85
Apéndice	90

---

---

## **RESUMEN**

En la evaluación de la corrosión atmosférica surge la necesidad de emplear técnicas electroquímicas que permitan obtener resultados en periodos más cortos que los métodos basadas en gravimetría (alambre sobre tornillo y las placas metálicas rectangulares según ASTM) y que brinden mayor información sobre el proceso de corrosión que se esté llevando cabo.

Por esta razón esta tesis tiene la finalidad de emplear la técnica de Ruido Electroquímico (EN) en el seguimiento de la corrosión en atmósferas naturales. El estudio se realizó únicamente en las ciudades de México, Villahermosa y Coatzacoalcos. Asimismo se utilizó la técnica de alambre sobre tornillo con el propósito de caracterizar estas atmósferas y respaldar al Ruido Electroquímico.

Para emplear el EN se diseñaron probetas laminadas de acero 1018 conocidas como Monitores Electroquímicos de Corrosión Atmosférica (MECA) y probetas de alambre sobre tornillo de aluminio/hierro y aluminio/cobre.

Mediante un análisis estadístico de la señal de ruido se obtuvieron los parámetros de resistencia en ruido, la raíz cuadrática media de la corriente y el índice de localización. Se encontró que los dos primeros parámetros sustentan la información

referente a la estabilidad de la capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica de la probeta. Se percibió una relación entre el comportamiento de estos parámetros y la humedad relativa.

En consecuencia el Ruido Electroquímico, puede emplearse como una alternativa para el seguimiento de los fenómenos de corrosión atmosférica al proporcionar mayor información y en un tiempo menor que las técnicas convencionales.

Palabras clave: corrosión atmosférica, ruido electroquímico, resistencia en ruido.

## **ABSTRACT**

During the evaluation of atmospheric corrosion, use of electrochemical techniques allows to provide results in shorter periods than the methods based on gravimetric (wires-on-screw and the rectangular metallic according to ASTM). Electrochemical techniques offer more information on the corrosion process.

For this reason, the purpose of this thesis is to use Electrochemical Noise (EN) technique in the monitoring of the corrosion in natural atmospheres. The study was carried out in the cities of Mexico, Villahermosa and Coatzacoalcos. Also the wire-on-screw technique was used with the purpose to characterize these atmospheres giving a support to Electrochemical Noise.

Electrochemical Atmospheric Corrosion Monitors (EACM) were designed by assembling AISI 1018 steel sheets; wire-on-screw tests were carried out with Al-Cu and Al-steel couples.

Through a statistical analysis of the noise signal, the noise resistance, the root mean square of the current and the localization index parameters were obtained. It was found that the first two parameters sustain the information with respect to the stability of the corrosion products layers on the metallic surface of the test sample. A

---

---

*ABSTRACT*

---

---

relationship was found between the behavior of these parameters and the relative humidity.

Consequently, Electrochemical Noise can be used like an alternative for the monitoring of the phenomena of atmospheric corrosion when providing more information in short-time exposure.

Keyword: Atmospheric corrosion, electrochemical noise, noise resistance.

## INTRODUCCIÓN

Entre las causas más frecuentes de la corrosión de los metales y de las aleaciones, se encuentran las provocadas por la acción atmosférica, constituyendo uno de los mayores problemas debido a su gran importancia económica ya que el 80% de estos materiales está expuesto a este medio.

La corrosión atmosférica es una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Los factores más determinantes de este proceso de corrosión son de tipo climático, como es la humedad y tiempo de humectación; los factores químicos como son los contaminantes. Otros factores como: las condiciones de exposición, composición del metal y las propiedades del óxido formado sobre la superficie metálica son menos importantes pero de alguna forma afectan la corrosión atmosférica.

En la evaluación de la corrosividad atmosférica, se utilizan técnicas basadas en gravimetría como es el caso del ensayo de "Alambre sobre Tornillo" que permite obtener resultados en tres meses; o las probetas planas rectangulares las cuales proporcionan información en un periodo de un año. Sin embargo, es necesario contar con técnicas que permitan obtener resultados en tiempos aún más cortos y que a su

vez, permitan el conocimiento de los mecanismos implícitos en los procesos de corrosión.

En los últimos años, la técnica de Ruido Electroquímico ha tomado una gran importancia debido a que muestra grandes ventajas, ya que en términos prácticos se ha utilizado con gran éxito en el seguimiento a los problemas de corrosión en situaciones donde otras técnicas electroquímicas no son aplicables. Esta técnica mediante un análisis estadístico provee información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión especialmente en situaciones de corrosión localizada.

Estudios recientes han demostrado que la técnica de Ruido Electroquímico puede dar seguimiento a los fenómenos de la corrosión localizada en atmósferas artificiales (marinas e industriales), proporcionando información similar a la de alambre sobre tornillo y además el conocimiento sobre el mecanismo de corrosión.

La importancia que ha tomado la técnica de Ruido Electroquímico y la necesidad de utilizar otro tipo de técnicas en la evaluación de la corrosión atmosférica, son motivos por el cual el presente trabajo tiene como objetivo hacer el seguimiento de la corrosividad atmosférica empleando la técnica de Ruido Electroquímico en atmósferas naturales. Con este fin, se diseñaron probetas laminadas de acero 1018 conocidas como Monitores Electroquímicos de Corrosión Atmosférica (MECA) y probetas de alambre sobre tornillo de aluminio/hierro y aluminio/cobre. Ambos tipos de probetas se expusieron en atmósferas de las ciudades de México, Villahermosa y Coatzacoalcos.

En el primer capítulo se presenta en breve las características de la corrosión atmosférica, así como la descripción de los métodos utilizados, cómo surgieron y su aplicación en los estudios relacionados con la corrosión atmosférica, además una breve descripción del origen de los MECA. En el segundo capítulo se detalla la parte experimental, que consistió en el diseño y construcción de las probetas utilizadas por cada método, así como las condiciones de operación o parámetros de prueba. En el tercer capítulo se reportan los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Finalmente se exponen las conclusiones.

*CAPÍTULO I*  
*ANTECEDENTES*

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Corrosión Atmosférica

La corrosión atmosférica es una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como del interior de lugares bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura, por lo general comprendida entre  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  y el grado de humedad relativa (HR), entre 20 y 100% generalmente<sup>1</sup>.

Dado que el mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica, existe un proceso anódico y uno catódico. En el proceso anódico, el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la que la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble. En el proceso catódico bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales se corroen por el proceso de reducción de oxígeno. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas ( $\mu\text{m}$ ) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal (mm).

La resistencia óhmica entre la zona catódica y la anódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede clasificarse en<sup>2</sup>:

- a) *Corrosión seca*. Se produce en los metales que tienen una alta energía libre de formación de óxidos. Cuando se tiene un metal a altas temperaturas y no se tiene presencia de un electrolito, por ejemplo, la oxidación del hierro con aire y a temperatura por encima de 500°C.
- b) *Corrosión húmeda*. Requiere de la humedad atmosférica y aumenta cuando la humedad relativa excede un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.
- c) *Corrosión por mojado*. Se origina cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de rocío de agua.

Los principales factores que afectan a los materiales desde el punto de vista de su exposición a la atmósfera son los climáticos y químicos.

### ***1.1.1. Factores que determinan la Intensidad de los Procesos de Corrosión Atmosféricos***

De acuerdo a las características de la corrosión atmosférica los factores más determinantes en un proceso de corrosión son los de tipo climático o de tipo meteorológico, como es la humedad y tiempo de humectación. Por otra parte se encuentran los factores químicos que son los contaminantes. Cabe mencionar otros factores como: las condiciones de exposición, composición del metal y las propiedades del óxido formado sobre la superficie metálica; éstas son menos importantes pero de alguna forma afectan la corrosión atmosférica.

**a) Factores climáticos**

*Humedad.* Es la característica atmosférica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión, ya que es el origen del electrólito necesario en el proceso electroquímico. Los factores que influyen en la formación de películas de humedad sobre la superficie metálica son: la precipitación atmosférica (lluvia o niebla), condensación de la humedad (cuando la HR sobrepasa 100%), condensación capilar, condensación química y condensación por adsorción.

*Tiempo de Humectación.* La corrosión de un material en la atmósfera se presenta de forma discreta a lo largo del tiempo que la superficie permanece húmeda o mojada de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_t = \sum_{i=1}^n v_i T_i$$

donde:

$C_t$  = es la corrosión total o pérdida de masa a lo largo del tiempo.

$v_i$  = es la velocidad de corrosión registrada en los intervalos de tiempo considerados.

$T_i$  = es el tiempo de humectación de la superficie metálica y es igual a la suma del número de horas ( $t_i$ ) donde la humedad relativa es igual o mayor a 80% que es donde ocurre la corrosión significativa. Este parámetro es el más importante en la corrosión atmosférica.

$$\tau_i = \sum_{i=1}^n t_i$$

El tiempo de humectación incluye factores como la temperatura ambiente la cual está afectada por la insolación y nubosidad del sitio, la precipitación pluvial, el viento, la humedad relativa, etc.

*Temperatura.* Cuando se aumenta la temperatura, la velocidad de las reacciones electroquímicas se incrementa, acelerando la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, a su vez descendiendo la concentración de oxígeno que junto con otros gases disueltos, en ocasiones puede producir cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión. En otros casos la temperatura no afecta apreciablemente, pero cuando se tienen atmósferas muy contaminadas puede existir la corrosión aún a  $-5^{\circ}\text{C}$ . En general esta variable se considera menos importante que la contaminación ambiental y el tiempo de humectación.

*HR y precipitación pluvial.* Cuando hay una precipitación pluvial, el metal se cubre de agua, lo que acelera la corrosión, debido a que la difusión de  $\text{O}_2$  a través de la capa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. En ocasiones el rocío y la minúscula niebla que no lava la superficie metálica pueden ejercer un papel más importante que la lluvia, claro que dependen de los periodos de humectación que deben de ser del mismo orden.

*Humedad Relativa (HR).* Corresponde al cociente, expresado en porcentaje, entre la cantidad de vapor de agua que hay en el aire y la cantidad de vapor de agua de saturación. En termodinámica se define como el cociente de la fracción mol del vapor

en la mezcla y la fracción mol de vapor en una mezcla saturada a la misma temperatura y presión total. Como se considera que el vapor es un gas ideal, la definición se reduce al cociente de la presión parcial del vapor ( $P_v$ ), y la presión de saturación del vapor ( $P_{sat}$ ). De esta forma también se puede definir en términos del volumen específico ( $v$ ) o de la densidad ( $\rho$ ):

$$HR = \frac{P_v}{P_{sat}} = \frac{\rho_v}{\rho_{sat}} = \frac{v_v}{v_{sat}}$$

En ingeniería se emplean tablas psicrométricas para determinar la humedad relativa y en los centros meteorológicos existen sensores específicos que permiten medir directamente la HR en la atmósfera; los dos instrumentos más importantes son: el Psicrómetro y el Higrómetro, que a continuación se describen:

- i) *Psicrómetro*. Consta de un termómetro seco,  $t_s$ , que mide la temperatura del aire, y de un termómetro cuyo depósito está rodeado de una mecha de algodón empapado en agua (termómetro húmedo),  $t_h$ . En tiempo seco el termómetro húmedo, debido a la evaporación marca una temperatura inferior al seco, y la diferencia entre ambos es una función de la humedad relativa que se expresa en unas tablas. Para mayor precisión el aire que rodea ambos depósitos debe renovarse mediante una corriente de aire producida por un ventilador (aspiropsicrómetro).
- ii) *Higrómetro de condensación* consiste en una cápsula metálica en cuyo interior se evapora éter para bajar la temperatura; cuando se alcanza el punto de rocío

correspondiente a la humedad existente, se observa visualmente la condensación sobre su superficie.

iii) *Higrómetro de cabello* utiliza el alargamiento que experimenta el cabello con la humedad, para efectuar una medición aproximada.

iv) *Higrómetro electrónico* mide el cambio de las propiedades eléctricas con la humedad.

El Servicio Meteorológico Nacional (SMN) de México y el Observatorio Meteorológico de ciudad universitaria UNAM, utilizan el higrómetro, ya que proporciona una gráfico de humedad relativa para 24 horas.

*Viento.* La dirección y la velocidad del viento arrastran los contaminantes hacia los metales lo cual influye en la corrosión. Se ha encontrado que las mayores velocidades de corrosión se localizan sobre superficies expuestas verticalmente de cara al viento, por lo que se recomienda que las superficies tengan una inclinación de  $45^\circ$  sobre la horizontal.

#### **b) Factores químicos**

Uno de los factores que determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es la composición química de la misma. Por ello los contaminantes

atmosféricos son los principales factores químicos que afectan a los materiales desde el punto de vista climatológico.

La contaminación atmosférica se define como "la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia que puede provocar efectos nocivos para la salud y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje".

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, ozono ( $O_3$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno,  $NO_x$  y dióxido de azufre ( $SO_2$ ).

El NaCl (como Cl ) y el  $SO_2$  son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera, ya que aumentan la actividad de la película acuosa. El NaCl se incorpora desde las zonas marinas, teniendo sus efectos principales cerca de la orilla del mar (zonas costeras), en donde el aire transporta grandes cantidades de sal produciendo una continua atomización de agua. El  $SO_2$  se presenta en zonas urbanas e industriales como lluvia ácida, proviniendo de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre.

El  $SO_2$  tiene una relevancia especial por el efecto que tiene en los procesos de corrosión atmosférica y por su incidencia directa en la velocidad de corrosión de los metales expuestos a la atmósfera. Los metales no ferrosos consumen el  $SO_2$  formando

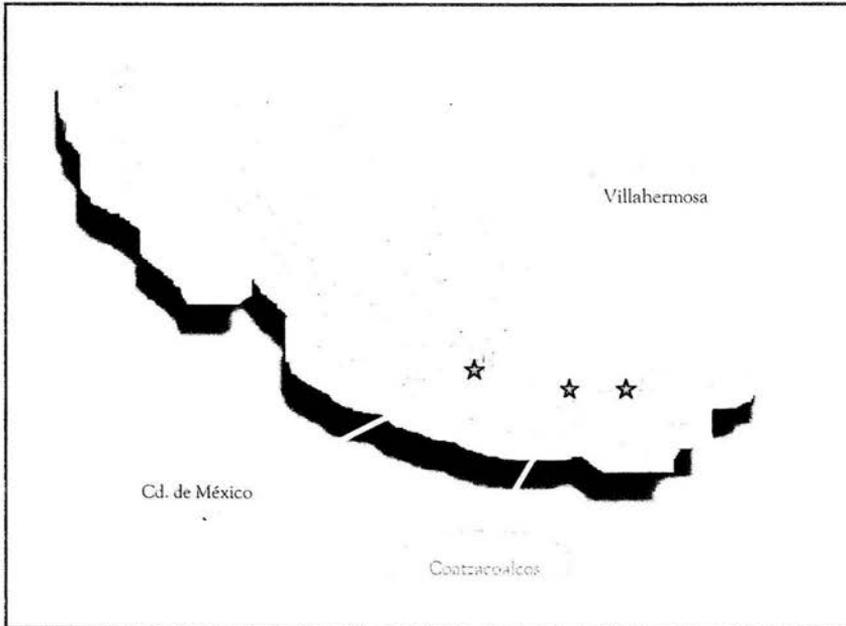
sulfatos metálicos, en tanto que la oxidación del hierro y del acero, los sulfatos son hidrolizados formando óxidos generando ácido sulfúrico. También otra característica importante es que el  $\text{SO}_2$  es más soluble que el oxígeno, lo cual origina que a concentraciones muy bajas en la atmósfera se puedan obtener películas de humedad sobre la superficie metálica con altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  causando el deterioro del metal.

### *Agresividad atmosférica*<sup>1,3</sup>

Como se ha mencionado, la corrosión de los metales en la atmósfera está influida por un gran número de variables, como son los factores climáticos y los químicos; estos factores por lo general están relacionados uno con el otro, así que para una determinada atmósfera la corrosión de un metal no solo dependerá de un factor ya sea químico o climático sino que por lo general será la combinación de ambos. Los factores que se consideran de suma importancia dentro de la corrosión atmosférica son el tiempo de humectación y los niveles de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NaCl}$ , según la norma ISO (International Organization for Standardization) 1992a<sup>38</sup>.

### 1.1.2. Climatología de las ciudades de México, Villahermosa y Coatzacoalcos

La climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales. Por ello en este apartado se presentan las características climatológicas de las ciudades bajo estudio para el desarrollo de esta tesis.



**Fig. 1.1.** Localización de las ciudades bajo estudio en la República Mexicana.

**Villahermosa, Tab.** Se ubica entre los paralelos 17° 59' de latitud norte y 92° 56' de longitud oeste. La temperatura promedio anual es de 34.6° C, la más alta ocurre en el mes de mayo, alcanzando en algunos días hasta los 42° C y la mínima promedio mensual de 21.7°C en los meses de diciembre y enero. Tiene un clima cálido húmedo con abundantes lluvias en verano. Tiene una precipitación pluvial anual de 2,237 mm. siendo el mes de septiembre el más lluvioso y el mes de abril el que registra menor precipitación. Los vientos dominantes son en dirección del noroeste, generalmente van acompañados de lluvias continuas a las que se les da el nombre de nortes, éstos se producen en los meses de octubre y marzo.



Fig. 1.2. Estado de Tabasco.

**Distrito Federal o Ciudad de México.** Entidad político-administrativa de la República Mexicana que se localiza entre la parte austral de la altiplanicie Mexicana y el sistema Volcánico transversal, ocupando la porción suroeste de la cuenca de México. Limita al norte, oeste y este con el Estado de México y al sur con el estado de Morelos. En el noreste posee un clima templado semiseco, en el centro templado subhúmedo y semifrío subhúmedo en las alturas superiores a 2,800 m. La estación de lluvias va de junio a septiembre con una precipitación promedio anual de 609 mm; El mes más lluvioso es agosto y los más escasos de lluvias son enero y febrero. Los principales vientos dominantes son del Noroeste. Los meses que hay más viento son en febrero y marzo. La temperatura media anual es de 16°C; en enero es el mes más frío, con una temperatura media de 13°C y abril el mes más caliente, con una temperatura de 19°C.



Fig. 1.3. Distrito Federal.



## 1.2. Técnica de Alambre sobre Tornillo o ensayo CLIMAT

El ensayo CLIMAT (por sus siglas en inglés “Classification of Industrial and Marine Atmospheres”) ha demostrado ser un método rápido y eficaz para evaluar la corrosión galvánica en la atmósfera y para determinar el grado de corrosividad atmosférica. Ha sido empleado tanto para determinar la corrosividad de microclimas, como de amplias zonas geográficas, permitiendo la calificación de la corrosividad de los sitios de interés, el levantamiento de mapas, la evaluación de materiales y la localización de fuentes de contaminación.

La técnica de “alambre sobre tornillo” consiste en la evaluación de pérdida de peso que experimenta un alambre enrollado sobre un tornillo metálico que suele tener un comportamiento catódico con respecto al alambre (ánodo) a la atmósfera durante un periodo de tres meses<sup>4,5</sup> (Fig.1.5.). Este ensayo de “alambre sobre tornillo” favorece la acumulación de líquidos corrosivos en los resquicios (corrosión galvánica) teniendo como consecuencia una alta relación superficie/masa del alambre.

En un inicio esta técnica fue desarrollada por Bell Telephone Laboratories para realizar estudios de corrosión galvánica de diferentes uniones bimetálicas en la atmósfera<sup>6</sup>. Posteriormente, la compañía ALCAN International Limited utilizó esta técnica sobre probetas de alambre sobre tornillo de plástico y alambre suelto (en espiral) para conocer la corrosividad general de una determinada atmósfera<sup>4,5</sup>.

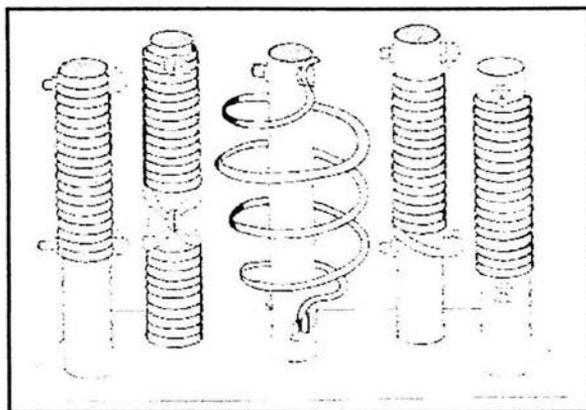


Fig.1.5. Probetas "alambre sobre tornillo".

Morcillo y Feliu<sup>7</sup> respaldan la técnica de alambre sobre tornillo al aplicarla como una herramienta en el estudio de corrosividad atmosférica en España; analizan la corrosión de muestras de alambre metálico correspondientes a diferentes combinaciones tornillo-alambre en una red de estaciones. Estos autores recomiendan no prolongar más de tres meses la exposición de alambre de aluminio, ya que en algunas, sobre todo en atmósferas marinas, se llegaron a presentar rupturas del alambre de aluminio en periodos mayores a los tres meses de exposición.

Los resultados de la técnica de alambre sobre tornillo se expresan a través del Índice de Corrosividad Atmosférica (I.C.A.), que es la pérdida de peso, en tanto por ciento, que experimenta el alambre después de tres meses de exposición.

Doyle y Wright<sup>8</sup> concluyeron que el nivel relativo de corrosividad marina puede determinarse utilizando el dispositivo Al-Fe y se denominó al Índice de Corrosividad

Marina (I.C.M.) como *a la pérdida de peso (en porcentaje) sufrida por el aluminio cuando se expone el mencionado par durante tres meses en una atmósfera marina*. Asimismo, el nivel relativo de corrosividad industrial, Índice de Corrosividad Industrias (I.C.I.), se determina utilizando un par Al-Cu.

Doyle y Gordard<sup>8</sup> clasificaron arbitrariamente las atmósferas industriales y marinas, en cinco categorías de corrosividad de acuerdo a los índices I.C.I. e I.C.M., reportados en las tablas 1.1 y 1.2 respectivamente.

El ensayo CLIMAT comparado con las probetas convencionales planas dispone de grandes ventajas como un bajo costo y fácil ejecución; este diseño permite que las superficies de ambos metales se encuentren en estrecha proximidad y al mismo tiempo estas superficies se hallen más expuestas a la acción de la atmósfera. La muestra no galvánica (espiral) ofrece una alta relación superficie/peso; el tiempo de exposición es de tres meses y permite conocer la corrosividad en cada estación del año.

Esta técnica cuenta con una elevada sensibilidad como resultado de la combinación de la corrosión general de la superficie del alambre expuesta a la atmósfera y la generada por el par galvánico entre los dos metales. Se ha generalizado el empleo de esta técnica para evaluar la resistencia de materiales metálicos en microclimas específicos<sup>9</sup>, localización de fuentes de contaminación, levantamiento de mapas de corrosividad atmosférica en pequeñas zonas geográficas<sup>1-3,7</sup> para clasificar la agresividad de una determinada atmósfera con relación a su nivel de corrosividad, la

predicción del comportamiento de cables conductores de aluminio reforzados con acero en localidades costeras, el diseño y especificación de materiales y recubrimientos protectores de estructuras metálicas en lugares donde no se disponía de información previa sobre la corrosividad atmosférica.

**Tabla 1.1.** Clasificación de los niveles de corrosividad industrial (I.C.I.), basada en datos CLIMAT, para el par Al-Cu<sup>8</sup>

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

**Tabla 1.2.** Clasificación de los niveles de corrosividad marina (I.C.M.), basada en datos CLIMAT, para el par Al-Fe<sup>8</sup>

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

Recientemente García<sup>10</sup> y Ramírez<sup>11</sup> han empleado la técnica de Alambre sobre Tornillo con el objetivo de respaldar la técnica de ruido electroquímico en ensayos acelerados en cámara de niebla salina, comparando los resultados obtenidos por ambas técnicas y analizando la posibilidad de emplear al ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión atmosférica.

### 1.3. Ruido Electroquímico (EN)

El término ruido suele relacionarse con un sonido no deseado. Un mecánico experto, puede interpretar el ruido en el motor para identificar fallas o bien para saber en qué condiciones se encuentra.

En el estudio de Ruido Electroquímico se tiene que hacer algunos cambios conceptuales, pero en general los principios son similares al del mecánico para identificar las fallas en el motor. El principal cambio es que no se está tratando con sonidos audibles, sino con fluctuaciones de potencial y de corriente que se logran identificar por un pulso de carga eléctrica constante a través del tiempo, las cuales poseen una determinada frecuencia de ocurrencia. A partir de estas mediciones se desarrolla la teoría de ruido electroquímico.

De esta manera el ruido electroquímico se manifiesta como fluctuaciones espontáneas de potencial y/o de corriente de baja frecuencia (<10Hz) y de baja amplitud (1 mV)<sup>12-16</sup>.

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria, es decir es un proceso estocástico no determinístico, por lo que se debe emplear un tipo de análisis estadístico para la interpretación de los resultados.

Cabe hacer notar que a diferencia de las técnicas electroquímicas usuales, EN es una técnica que no perturba el sistema, es decir, que no aplica ningún tipo de señal. Esto es uno de los motivos por los cuales se tiene sumo interés en aplicar esta técnica como otra alternativa para el estudio de los procesos de corrosión y específicamente en el estudio de la corrosión atmosférica, como es el propósito de este trabajo.

### *1.3.1. Medición de Ruido Electroquímico*

*El ruido en potencial* corresponde a fluctuaciones de potencial durante un proceso de corrosión y es típicamente medido como la diferencia de fluctuación entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de bajo ruido, o entre dos electrodos de trabajo nominalmente *idénticos*<sup>12-16</sup>.

La estructura de las fluctuaciones de potencial se puede explicar en términos de un sistema corrosivo desplazándose del estado pasivo al de corrosión generalizada. En estado pasivo el potencial se mantendrá esencialmente constante; cualquier fluctuación será lenta en períodos de tiempo largos.

Cabe señalar que la medición de las fluctuaciones de ruido dependerá de la técnica de medición empleada y, en particular, en el rango de frecuencias incluidos en la medición. Un procedimiento típico de medición de muestras de potencial es alrededor de una muestra por segundo, con una medición de longitud de banda de 0.5 Hz con frecuencias que oscilan de 0 a 0.5 Hz

*El ruido en corriente* corresponde a fluctuaciones de corriente durante un proceso de corrosión y comúnmente es medido como el flujo de corriente galvánica entre dos electrodos *idénticos*<sup>12-16</sup>.

Cuando se ejerce un control potencioestático solo es posible medir ruido en corriente y cuando es un control galvanostático solo se puede determinar el ruido en potencial. En condiciones de circuito abierto se pueden registrar ambos tipos de ruido, que es lo que se realiza con mayor frecuencia.

Para medir el ruido en corriente y en potencial al mismo tiempo, se utilizan dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia. El ruido en potencial se mide entre uno de los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos de trabajo (*idénticos*) a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiéndolo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos como un solo electrodo del doble del área de uno de ellos (Fig. 1.6.).

Es muy importante tomar en cuenta, que el ruido en potencial es muy sensible en procesos de rompimiento de película y en etapas de iniciación de la corrosión

localizada, mientras que el ruido en corriente es más sensible una vez que el proceso alcanza la propagación del mismo; de aquí la importancia de obtener ambas mediciones al mismo tiempo.

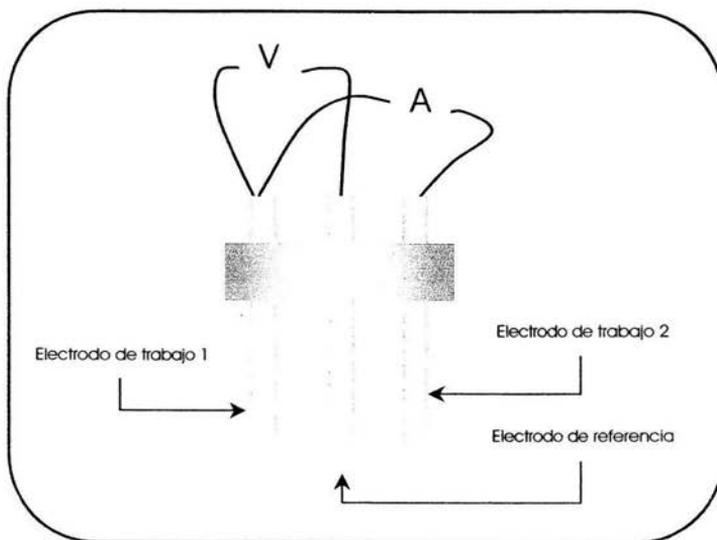


Fig. 1.6. Configuración para la medición de ruido en potencial y en corriente.

### 1.3.2. Análisis de Ruido Electroquímico

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 puede depender de la tecnología empleada para procesar la señal.

El análisis de los sistemas electroquímicos a partir de las series de tiempo se puede realizar por diferentes métodos. Estos métodos son equivalentes en cuanto a información se refiere, sin embargo son diferentes formas de análisis y cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas.

El primer método involucra registros de fluctuaciones de manera discreta a intervalos de tiempo (dominio del tiempo) llamadas "series de tiempo"; es la forma más común y más características de visualizar los mecanismos electroquímicos.

Los métodos en el dominio de la frecuencia examinan las señales en términos de energía presente a varias frecuencias. En las series de tiempo el potencial cambia conforme transcurre el tiempo. En el dominio de la frecuencia varía conforme cambia la frecuencia y en ambos casos las señales tendrán ángulo de fase y amplitud a cada frecuencia. Una extensión del dominio de la frecuencia puede ser el dominio de Laplace que es característico en los análisis de los circuitos eléctricos, porque permite el tratamiento simultáneo de los comportamientos estacionarios y los de tipo transitorio, sin embargo, no ha sido utilizado ampliamente en la interpretación de ruido electroquímico.

Estos métodos de análisis incluyen un análisis estadístico como: media, desviación estándar, skew, kurtosis, coeficientes de distribución de probabilidad, análisis transitorios, y las Transformadas de Fourier o Máxima Entropía Espectral. Estos métodos utilizan el análisis de los datos, digitalizando la señal de corriente y potencial obtenidos de la serie de tiempo.

### 1.3.3. Series de Tiempo<sup>14</sup>

El método más simple de análisis, y el más directo, es examinar las series de tiempo para identificar las características propias de los tipos de corrosión. Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura.

Para entender como surgen es útil determinar cual es el parámetro controlante, si la corriente o el potencial. En la mayoría de los casos la corriente es el parámetro controlante y el potencial simplemente es la respuesta del resto de la muestra a las corrientes de corrosión locales. De esta manera la corrosión por picadura está asociada con transitorios en corriente que ocurren conforme las picaduras se nuclean, se propagan y mueren. Para acero al carbón, los transitorios de corriente presentan un ascenso rápido, seguido por un descenso más lento, conforme la picadura se repasiva. Durante este período la corriente de la picadura se consume en gran parte por la capacitancia de la película pasiva, provocando que el potencial caiga y después aumente poco a poco conforme la película pasiva se recarga como resultado de la reacción catódica. Para el acero inoxidable, los transitorios de corriente son diferentes y es común que muestren un incremento de la corriente durante la fase de crecimiento de la picadura. En este caso la picadura se repasiva rápido, lo que provoca una caída del potencial mientras que en la corriente se percibe un pequeño decaimiento.

Se sabe que los procesos de picaduras dan lugar a oscilaciones regulares, aunque es más común relacionarlas con los procesos de corrosión por “*crevice*”<sup>\*</sup> o corrosión por fatiga (en este último caso, la frecuencia del ciclo corresponde a la frecuencia del ciclo de fatiga mecánica).

Los cambios del potencial a largo plazo también pueden asociarse con la corrosión localizada. Así, el inicio de la corrosión por *crevice* usualmente provocará una caída del potencial, conforme el *crevice* activo obligue a que el potencial del cátodo disminuya.

Cualquier inicio de corrosión localizada dará lugar a una caída lineal de potencial seguido de una recuperación exponencial del potencial. Cuando las condiciones se vuelven agresivas, estos eventos son más frecuentes. La frecuencia de estos eventos oscilatorios se relaciona con el área del electrodo y por lo tanto con la probabilidad estadística de la ocurrencia del rompimiento localizado de la película u óxido protector en un momento determinado.

El número de lecturas es una propiedad particular de los datos; la mayoría de los algoritmos de FFT operan sobre N muestras, donde N es igual a 2 elevado a un exponente entero, de aquí que  $(2)^{10}$  corresponda a 1024 datos, tamaño mínimo recomendado para un análisis espectral. Por lo tanto los intervalos de tiempo son por lo general lecturas de 0.25 a 1 seg., y con 1024 datos por lo menos. Estas series de

---

<sup>\*</sup>Se traduce al español como resquicio o hendidura pero en el argot de la corrosión es común emplear la palabra “*crevice*”, por lo que se seguirá empleando en su idioma original.

---

---

tiempo se han desarrollado significativamente gracias a los avances de la tecnología en cómputo, permitiendo la facilidad de manipularlas para obtener información del fenómeno de forma cuantitativa y cualitativa.

#### ***1.3.4. Métodos Estadístico***

El análisis estadístico de la serie de tiempo es un método simple y rápido para la interpretación del ruido electroquímico.

La base de las series de tiempo se define por la distribución de los valores usualmente expresados como función de la probabilidad acumulativa, equivalente a la función de densidad de probabilidad. Quizá de modo sorprendente es raro ver la distribución gráfica para la señal de ruido electroquímico y en su lugar se atiende el uso de parámetros estadísticos que describen las propiedades de la distribución.

A continuación se definen algunos parámetros de acuerdo al tipo de información estadística que pueden proporcionar:

#### ***Media***

Puede calcularse como el promedio de todos los valores de la serie de tiempo. La media de potencial es el promedio del potencial de corrosión y se puede interpretar de modo convencional.

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

Es de esperarse que la media de la corriente sea cero cuando se está midiendo la corriente entre dos electrodos nominalmente iguales, pero en la práctica es rara la vez que ocurre esto, sin embargo, existen pequeñas diferencias que se encuentran alrededor de cero debido a la conducta de la corrosión en los dos electrodos.

### *Varianza*

Es la medida del promedio de la energía de ac en la señal. La varianza de la señal depende según el rango de frecuencias incluidas en la señal. Por lo general se expresa como energía de ruido.

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

Se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente y que la corrosión se vuelva más localizada. En contraste, la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado. Frecuentemente es válido para la mayoría de los tipos de corrosión.

### **Desviación Estándar**

La desviación estándar es igual a la raíz cuadrada de la varianza y el cálculo e interpretación es equivalente a la varianza. Se relaciona con la amplitud del trazo de la serie de tiempo. La desviación estándar es utilizada para calcular Rn, Irms y LI.

$$\sigma = \sqrt{S^2} \quad (3)$$

### **Raíz cuadrática media (rms)**

El valor de *rms* (iniciales de "root mean square") es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o de la corriente. En términos prácticos es una medición de la energía disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier dc o promedio del potencial o corriente.

$$rms = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n X_i^2} \quad (4)$$

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

$$rms = \sqrt{\bar{X}_n^2 + S^2} \quad (5)$$

### Skew

La “skew” o “skewness” (sesgo) es una medida de la simetría de la distribución normal. Cuando la “skew” tiene un valor de cero implica que la distribución es simétrica a la media (Fig. 1.7). Cuando toma valores positivos o negativos indica que tanto se aleja de la distribución normal. Este parámetro es dimensional.

$$skew = 1/n \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{(X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n}{\sqrt{(X_i - \bar{X}_n)^2}} \right\}^3 \quad (6)$$

### Kurtosis

La “kurtosis” es una medición de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. Cuando la Kurtosis tiene el valor de cero implica que la distribución tiene la forma similar a la distribución normal (Fig. 1.8). Una “kurtosis” con valores positivos supone que la distribución es más estrecha que la normal, mientras que para valores negativos, supone una punta más ancha que la distribución normal.

$$kurtosis = 1/n \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{(X_i - \bar{X}_n) - \bar{X}_n}{\sqrt{(X_i - \bar{X}_n)^2}} \right\}^4 - 3 \quad (7)$$

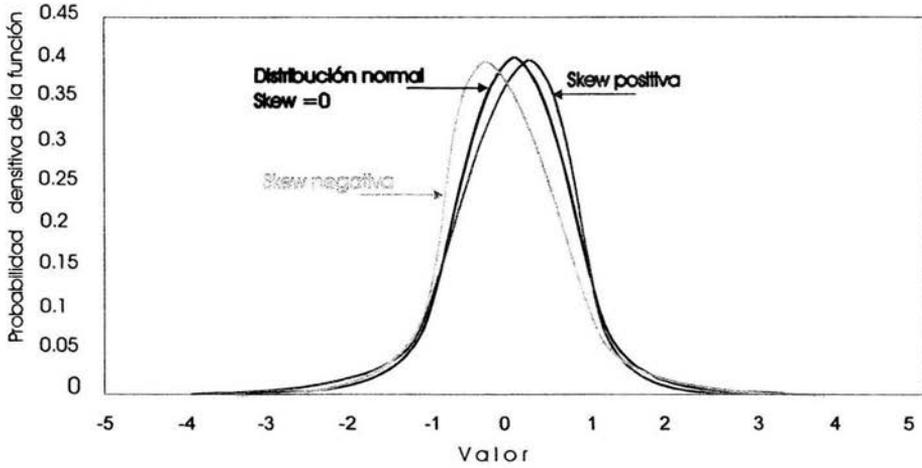


Fig. 1.7. Distribución de la Skew.

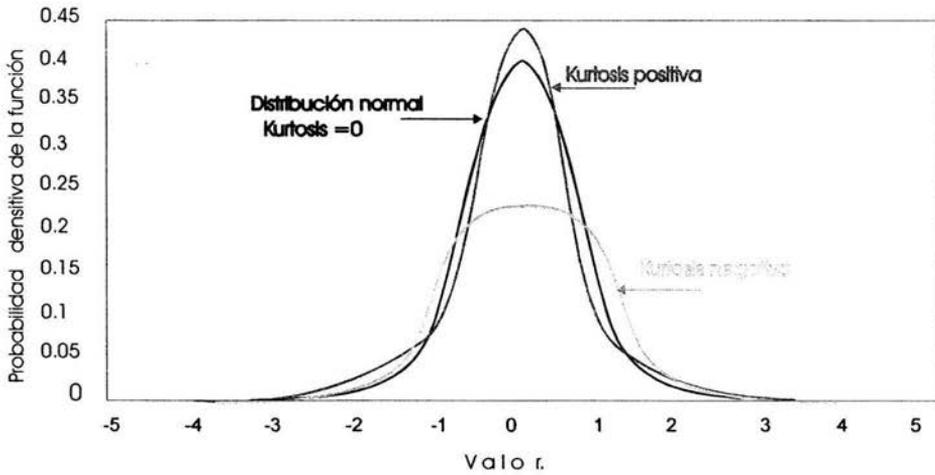


Fig. 1.8. Distribución de la Kurtosis.

### **Resistencia en Ruido ( $R_n$ )**

La resistencia en ruido se define como la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente entre dos electrodos de trabajo como se expresa en la ecuación (9).

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (9)$$

Diversos autores han analizado la relación entre  $R_n$  y  $R_p$  (Resistencia a la polarización) y algunos han demostrado que las dos son equivalentes<sup>19-21</sup>. Sin embargo, todos estos análisis asumen que el ruido en potencial puede modelarse como la acción del ruido en corriente a través de la impedancia metal-solución, como suele tratarse la  $R_p$ , por consiguiente asumen que la  $R_n$  y  $R_p$  son equivalentes. El análisis más razonable es argumentado por Bierwagen<sup>22</sup> *et. al.*, 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-solución. Además, Bertocci<sup>23</sup> *et. al.* y Mansfeld<sup>24</sup> *et. al.* han mostrado que los análisis tienden a ignorar la diferencia en la frecuencia efectiva cuando se miden la  $R_p$  y la  $R_n$ . La Resistencia a la polarización suele medirse en frecuencias efectivas del orden de  $10^{-2}$  Hz (Mansfeld define  $R_p$  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 la  $R_p$ ), en tanto que la  $R_n$  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  $R_n$ . Las frecuencias incluidas en la medición de  $R_n$  pueden ser modificadas probando procedimientos de análisis y puede estimarse la  $R_n$  con un error razonable a frecuencias bajas. Lee y Mansfeld<sup>25</sup> sostienen que la  $R_p$  (usando su definición) puede estimarse por la extrapolación a bajas frecuencias de la medición de la frecuencia más baja por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), proporcionando probablemente una mejor estimación de la impedancia que el EN.

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 una resistencia y no debe usarse como una resistencia calculada para la medición de ruido.

### *Coefficiente de Variación*

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

$$\text{Coeficiente de Variación} = \frac{\sigma}{\bar{X}_n} \quad (8)$$

### *Índice de Localización*

Como ya se dijo con anterioridad, la técnica de ruido electroquímico tiene una gran aplicación en el estudio de fenómenos de corrosión localizada y una manifestación de ello, es el llamado Índice de Localización (IL), que es otro parámetro estadístico que se ha utilizado en el análisis de la señal de ruido en corriente y que se define como la relación que existe entre la desviación estándar ( $\sigma_I$ ) y el valor rms de la corriente ( $I_{rms}$ )<sup>13, 14</sup>.

$$IL = \frac{\sigma_I}{I_{rms}} \quad (10)$$

En general, la corrosión localizada se asocia con eventos electroquímicos de mayor amplitud que la corrosión uniforme. Es por ello que se utilizan métodos concernientes con la identificación de eventos de gran amplitud. Uno de los primeros métodos fue utilizar el coeficiente de variación de la señal de ruido en corriente como indicador de corrosión localizada (que es igual a la desviación estándar entre la media). De esta manera cuando se presenta un evento de gran amplitud se espera que la desviación estándar de la corriente sea grande, mientras que el valor de la media de la corriente se espera que sea pequeña. Por lo tanto se espera que el coeficiente de variación sea grande. Pero estadísticamente la media de la corriente tiende a presentar un valor de cero, teniendo como consecuencia que el valor del coeficiente de variación sea infinito, no importando el valor de la desviación estándar. Entonces existe una

posibilidad de que el coeficiente de variación dé una falsa indicación de la existencia de corrosión localizada si la media tiene un valor muy cercano a cero.

Debido a este problema se ha propuesto el empleo del parámetro de localización índice de localización, que no es más que una simple transformación matemática del coeficiente de variación (se utiliza el rms de la corriente). En este caso los valores siempre estarán entre 0 y 1. Cuando se tiene un valor cercano a 1 implicará que la desviación estándar es grande comparada con la media indicando corrosión localizada y cuando se tiene un valor cercano a 0 implicará que la desviación estándar es pequeña comparada con la media indicando la presencia de corrosión uniforme.

Eden<sup>13</sup> ha reportado la clasificación para el índice de localización, la cual se muestra en la tabla 1.3.

Valor de índice de localización	Tipo de corrosión esperada
$0.001 < LI < 0.01$	corrosión uniforme
$0.01 < LI < 0.1$	corrosión mixta
$0.1 < LI < 1.0$	corrosión localizada

**Tabla 1.3.** Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada<sup>13</sup>.

Se concluyó que el IL debe ser considerado como una medida de la desviación de la conducta supuesta de dos electrodos idénticos de la prueba y no como un indicador de mecanismos de corrosión.

### **1.3.5. Dominio de la Frecuencia**

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos y al gráfico de potencia contra frecuencia se conoce como espectro de potencia (Fig. 1.9.).

Los dos métodos comúnmente utilizados para la estimación del espectro de potencia en estudios de ruido electroquímico son la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM). Las integrales de Fourier proporcionan el medio para obtener la representación del dominio en frecuencia (espectro) de una señal, a partir de la representación en el dominio del tiempo. La FFT produce un espectro ruidoso mientras que MEM produce un espectro más liso, siendo ambos equivalentes.

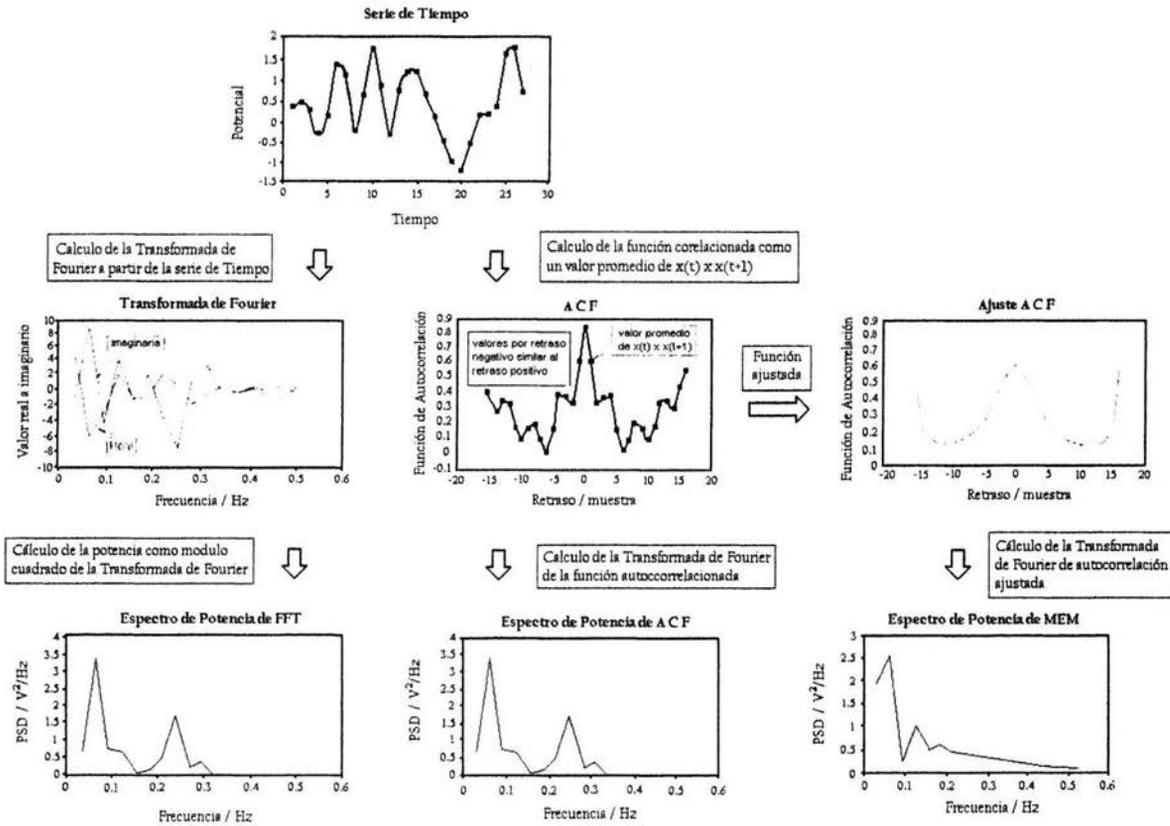


Fig.1.9. Métodos para el cálculo del Espectro en Potencia.

### 1.3.6. Diseño de Celda en Ruido Electroquímico

Los sensores pueden ser diseñados para el laboratorio o para el control en una planta, por lo que sus diseños dependerán del tipo de medición de ruido emprendida. El orden del diseño de cada sensor dependerá según la aplicación y el tipo de proceso de corrosión que se quiera monitorear aunque, cualquier arreglo experimental debe tener los mismos principios electroquímicos.

Eden<sup>13</sup> ha descrito un número considerable de diseños de celdas para el estudio del ruido electroquímico en: corrosión general, corrosión bajo esfuerzo, corrosión por picadura, corrosión por crevice, estudios de degradación de recubrimientos, corrosión microbiológica, ambientes de baja conductividad/película delgada, corrosión a alta temperatura y corrosión por fragilización.

Una de las consideraciones que hay que tomar en cuenta para el diseño de una celda en Ruido Electroquímico es que los elementos (electrodos) necesitan estar eléctricamente aislados. Hay una gran variedad de medios que pueden ser competentes para aislar, como el caso de los polímeros (en aplicaciones para bajas temperaturas), vidrio (inertes) y cerámicos (para aplicaciones donde se necesita altas temperaturas y bajas presiones). En particular se debe considerar los siguientes factores<sup>27</sup>:

- I. *Tipo y velocidad de corrosión.* Se debe de tomar en cuenta el proceso de corrosión y se deberá contar con suficiente información acerca del tipo de corrosión, y en especial cuando se trata de velocidades altas de corrosión o cuando el fenómeno de corrosión localizado se trate de picadura.

- II. Conductividad del medio ambiente.** La corriente medida por el sistema estará directamente afectada por la conductividad del medio ambiente, de aquí que en muchos casos la velocidad de corrosión y la medición de la corriente se relacionen con la conductividad de la solución.
- III. Requerimientos especiales-aplicaciones específicas.** Se debe tomar en cuenta la temperatura y la presión de operación para saber con qué materiales se puede trabajar en el diseño del sensor, es decir, que sean adecuados para un sistema en particular.

#### **1.4. Diseño de la Celda para la Evaluación de la Corrosión Atmosférica por Ruido Electroquímico**

En los estudios de la corrosión atmosférica tradicionalmente se han empleado técnicas gravimétricas como son las probetas rectangulares convencionales y/o las probetas de alambre sobre tornillo ya descritas en el inciso 1.2. La ventaja de una respecto a la otra es el tiempo de exposición: con las probetas de alambre sobre tornillo los resultados se obtienen en tan solo 3 meses, en tanto que en las probetas rectangulares convencionales el tiempo de obtención de resultados es de un año. Ambos tipos de probetas permiten obtener la información total del proceso corrosivo inherente a los ensayos naturales, de manera confiable y reproducible.

Debido a la necesidad de obtener respuestas en periodos aún más cortos se ha optado por emplear técnicas electroquímicas, las cuales permiten mediciones instantáneas porque son más sensibles que las técnicas tradicionales.

Pero la gran dificultad de la aplicación de las técnicas electroquímicas a la corrosión atmosférica estriba en la construcción de sensores electroquímicos apropiados, que permitan realizar medidas precisas en capas tan finas de electrolito como las responsables del fenómeno corrosivo, muchas veces invisibles, sobre todo cuando proceden de un proceso de adsorción en humedades relativas superiores a un cierto valor crítico, la denominada humedad relativa crítica, HRC. La existencia de una HRC es la mejor demostración del carácter electroquímico de la corrosión.

Tomashov<sup>28</sup> y Sereda<sup>31</sup> fueron los primeros en diseñar y en utilizar las celdas electroquímicas multilaminares, conocidas como monitores electroquímicos de corrosión atmosférica (MECA), pero los mayores avances se deben a Mansfeld<sup>29, 30</sup> y colaboradores, así como a trabajos de investigadores suecos y noruegos<sup>31</sup>. Demostraron la relación empírica que existía entre el flujo de corriente a través de la celda y la velocidad de corrosión atmosférica (factores climáticos). Esta relación es conocida como factor de celda (CF).

Los ánodos y cátodos locales de las pilas de corrosión se simulan con las láminas metálicas y la dificultad de electrodo de referencia puede obviarse utilizando la técnica del doble electrodo, jugando un conjunto de láminas un papel ambivalente, de contraelectrodo (auxiliar) y electrodo de referencia simultáneamente.

González *et al*<sup>31, 32</sup> en un intento por mejorar el diseño de los MECAs para evaluar la velocidad de corrosión atmosférica a través de la medición de la resistencia a polarización utilizaron láminas de un solo metal. Demostraron que dejando la lámina central aislada con un ánodo al lado y un cátodo al otro, los efectos inductores de ambos se compensaban, evitando que el potencial de la lámina no se modificara por fenómenos de polaridad inducida, permitiendo que ésta actuara como electrodo de referencia durante las medidas electroquímicas. La técnica de los tres electrodos puede aplicarse entonces y, más aún, pueden obtenerse las curvas de polarización completas, lo cual era imposible con los modelos anteriores, además de coincidir prácticamente en su totalidad con las que se obtienen con un electrodo de referencia clásico de calomelanos saturado (ECS), bajo las mismas condiciones.

Otros investigadores han trabajado con MECAs de tres electrodos con la diferencia de que los electrodos de trabajo y auxiliar son de níquel y el electrodo de referencia de paladio. Con este diseño también se obtienen curvas de polarización de casos representativos del fenómeno de corrosión atmosférico.

Investigadores franceses<sup>33</sup> también han desarrollado su propio diseño, haciendo mediciones por impedancia y resistencia de polarización en el estudio de la corrosión en capas delgadas de electrolito.

En estudios de la corrosión atmosférica por medio de la técnica de Ruido Electroquímico se han utilizado este tipo de sensores, como es el caso de Tres *et al*<sup>34</sup>

que emplearon un MECA de tres electrodos para presentar un medio continuo entre las placas idénticas, aun en baja humedad relativa, permitiendo favorablemente la toma de datos. En estudios realizados por Mariaca<sup>35</sup> sobre el comportamiento del cobre en contacto con las delgadas películas de humedad adsorbida en los sensores permitieron aplicar las técnicas electroquímicas (incluyendo ruido electroquímico) en la medición de la velocidad de corrosión. También se encontró que este tipo de sensores son susceptibles a la corrosión por “*crevice*” o por picadura<sup>10, 11</sup>.

Partiendo del diseño propuesto por González *et al*<sup>31, 32</sup> fue como se procedió a construir los MECAs para el desarrollo de esta tesis. Este tipo de probetas tiene el mismo principio para medir simultáneamente el ruido en corriente y en potencial en ruido electroquímico.

*CAPÍTULO II*  
*PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Técnica experimental

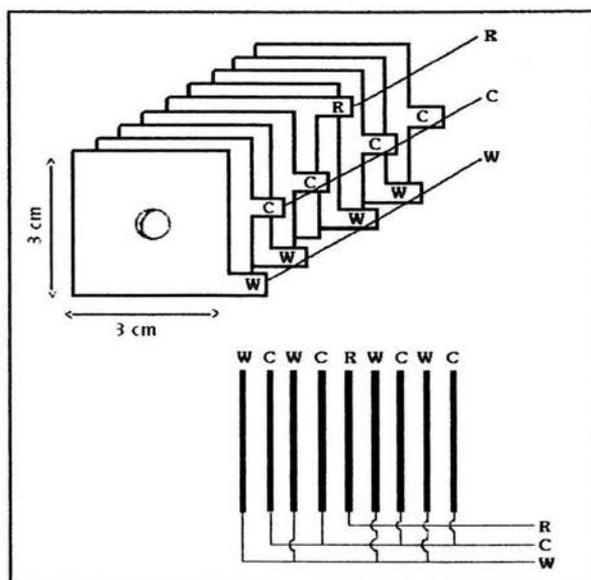
Con el propósito de evaluar la agresividad atmosférica empleando la técnica de Ruido Electroquímico, fue necesario diseñar una probeta que se adecuara al sistema electroquímico bajo estudio. Como se mencionó previamente las probetas que se utilizaron fueron los monitores MECA. Este monitor consistió en cuatro electrodos de trabajo, cuatro contraelectrodos y un electrodo de referencia. Este tipo de arreglo ha permitido aplicar la técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de los fenómenos de los procesos de corrosión en las capas de electrolito extremadamente finas para el caso de corrosión atmosférica.

Sin embargo, en este trabajo de investigación llevado a cabo mediante esta técnica electroquímica, y con fines comparativos se creyó necesario tener como referencia a las probetas de alambre sobre tornillo para caracterizar el tipo de atmósfera por medio de los índices I.C.I. e I.C.M.

### 2.2. Construcción de los monitores MECA

El monitor se construyó con nueve placas de acero 1018 de acuerdo al nuevo diseño propuesto por González *et al*<sup>29, 30</sup>. Cuatro placas que actuaron como electrodos

de trabajo, otras cuatro placas como contraelectrodos y una placa como electrodo de referencia; para evitar el contacto eléctrico entre ellas se aislaron con placas de teflón. Las dimensiones de los electrodos fueron de 3x3x0.12 cm (ver Fig. 2.1.). Para las placas de teflón las dimensiones fueron de 3x3x0.15 cm.



**Fig. 2.1.** Arreglo electroquímico del modelo MECA.

R = electrodo de referencia; C = contra electrodo; W = electrodo de trabajo.

Una vez teniendo las placas con las dimensiones especificadas, se procedió a realizar un decapado químico con una solución 1:1 de ácido clorhídrico e inhibidor de corrosión (hexametilentetramina), de acuerdo a la norma ASTM G1-90, con el objeto de eliminar algún producto de corrosión presente en la superficie metálica. Se debe utilizar guantes, además de trabajar en la campana por los posibles gases tóxicos que se

desprenden del decapado. Después de 3 a 5 minutos, se lavaron las placas con agua y se desengrasaron con acetona. En cuanto a las placas de teflón sólo se desengrasaron utilizando acetona.

Posteriormente, se procedió a soldar las conexiones con soldadura de plomo-estaño a la pestaña de cada placa, de acuerdo al arreglo especificado (Fig. 2.1.). Cuando se tuvieron listas las placas con sus conexiones respectivas, se atornillaron junto con las placas de teflón; como el teflón sirve como aislante, se intercalaron una placa con otra, de tal manera que no hubo contacto entre las placas de acero (Fig. 2.2.) Las placas deben estar muy bien atornilladas entre sí evitando cualquier acumulación de electrolito entre las placas y el teflón, lo que podría resultar en resquicios que promueven la corrosión. El tornillo de unión es de plástico.

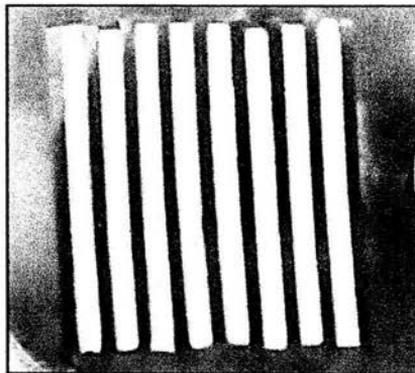


Fig. 2.2. acoplamiento de las placas de acero 1018 y las de teflón.

Una vez atornilladas las placas se procedió a montarlas en resina epóxica cristal, de tal manera que las placas quedaran centradas. La resina se preparó de la siguiente forma: por cada 50g se le agregaron 12 gotas de catalizador. El molde que se utilizó fue un recipiente común de plástico flexible engrasado previamente.

Después de que se desmontaron las probetas se procedió a lijar teniendo cuidado de no sacar varios planos a la vez; las lijas que se utilizaron fueron de 240, 320, 400 y finalmente de 600. Las probetas quedaron de acuerdo a la Fig. 2.3.

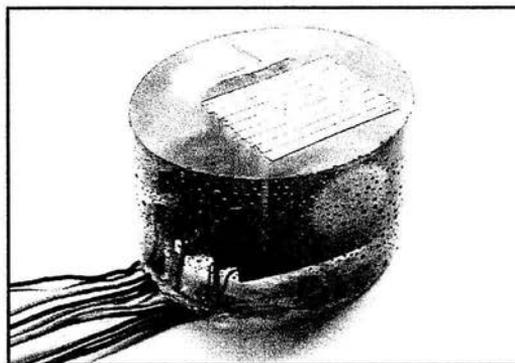


Fig. 2.3. Monitor MECA.

Los monitores se guardaron en bolsas de cierre hermético para evitar su contaminación y oxidación.

Al finalizar el período de medición mediante la técnica de ruido electroquímico, se fueron tomando fotos por cada probeta expuesta a las atmósferas estudiadas con el propósito de observar las características superficiales y documentar los daños.

### 2.3. Ensayo CLIMAT o Técnica “Alambre sobre Tornillo”

Con base a la norma ASTM G116 –90 “Standard Practice for Conducting Wire-on-Bolt Test for Atmospheric Galvanic Corrosion”<sup>36</sup> y a la norma ASTM G1-90 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”<sup>37</sup> se desarrolló el procedimiento experimental.

#### 2.3.1. *Material*

El material que se utilizó fue alambre de aluminio comercial de alta pureza con un diámetro de 1.5 mm, se empleó una extensión de 90 cm de acuerdo a la longitud de los tornillos utilizados.

Los tornillos fueron de cobre y acero, maquinados a partir de varillas de cobre comercial y de acero AISI 1018 con una longitud de 10 cm y roscados con un paso de rosca de 13 hilos por pulgada, contando con perforaciones en sus extremos para sujetar el alambre.

#### 2.3.2. *Metodología*

Antes de la exposición, los alambres de aluminio se limpiaron con un algodón impregnado de acetona para remover los residuos grasos. Por su parte los tornillos de acero y cobre, fueron sumergidos en acetona durante unos minutos con el mismo fin.

Previamente los tornillos limpios y secos, se procedió a pesarlos, registrando el peso inicial de cada tornillo ( $P_1$ ).

Posteriormente sujetando el tornillo por los extremos se fue enrollando el alambre de aluminio al tornillo (Fig. 2.5). Una vez enrollado el alambre al tornillo se procedió a pesar registrando el peso inicial del par metálico correspondiente ( $P_2$ ). Así para obtener el peso inicial del alambre ( $P_3$ ), se sacó la diferencia entre  $P_2$  y  $P_1$ .

Las probetas se guardaron en bolsas de cierre hermético para evitar su contaminación antes de la exposición.

Terminada la exposición de las probetas, se procedió a desmontar los alambres de aluminio de los tornillos, esto se hizo con mucho cuidado de tal forma que si se llegara a romper el alambre, se pudieran pesar con facilidad.

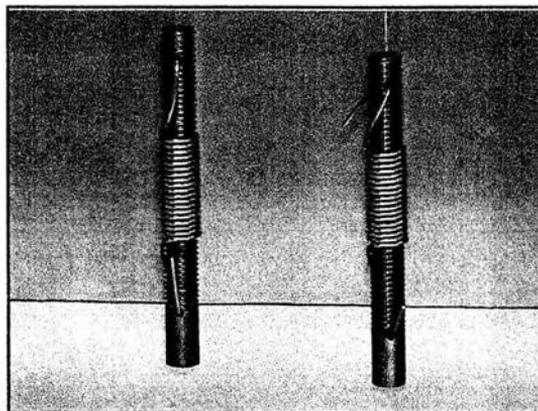


Fig. 2.5. Probetas de Alambre sobre Tornillo.

Los alambres se sometieron a una limpieza posterior con solución decapante de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  conc.) saturado con óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ) a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$  durante cinco minutos, con la finalidad de eliminar los productos de corrosión y de obtener solo el metal desnudo.

Después los alambres se lavaron y se secaron con acetona, para después ser pesados, registrando el peso final ( $P_4$ ). El proceso se repite varias veces hasta que la variación de las mediciones sea despreciable, para asegurarse de que los productos de corrosión efectivamente fueran removidos. Por lo general este procedimiento se repitió tres o cuatro veces.

Se recomienda utilizar guantes en todo el procedimiento para no contaminar las probetas.

Por último, con el peso final del alambre ( $P_4$ ), se realizó el cálculo de los valores de los índices de corrosividad atmosférica (I.C.A.) en porcentaje de pérdida de peso con respecto al peso original del alambre ( $P_3$ ).

$$\text{I.C.A.} = \frac{P_3 - P_4}{P_3} * 100$$

#### 2.4. Colocación de las probetas

Las estaciones de monitoreo se ubicaron en los siguientes lugares:

- Edif. D. Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Distrito Federal.
- I.M.P. Fraccionamiento Framboyanes, Villahermosa, Tabasco.
- Hotel Terranova, Coatzacoalcos, Veracruz.

Las probetas de alambre sobre tornillo y el monitor (MECA) se colocaron en un pupitre de madera con una inclinación de  $45^\circ$  (Fig. 2.6.).

Los electrodos de trabajo y contraelectrodos del monitor MECA se cortocircuitaron (Fig. 2.1) conectándolos con WE1 y WE2, respectivamente, del equipo de ruido electroquímico; el electrodo de referencia se conectó con RE del mismo equipo, de esta forma el monitor se acopló al equipo de ruido y éste se acopló a una computadora personal de adquisición de datos.

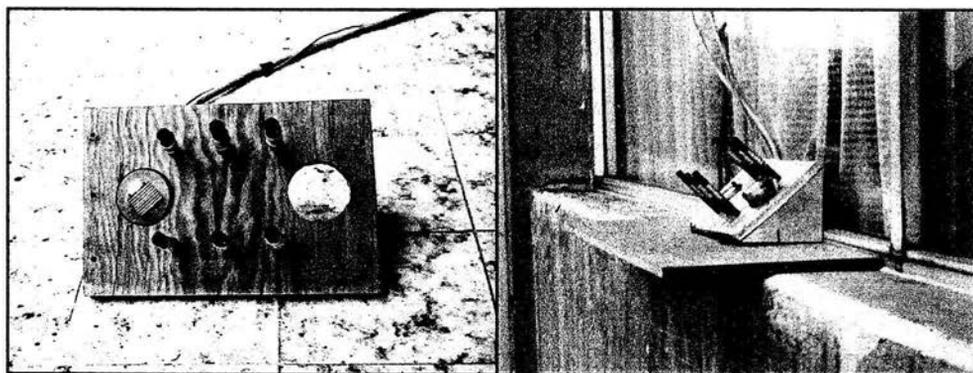


Fig. 2.6. Probetas de alambre sobre tornillo y monitor MECA.

La instrumentación utilizada para el desarrollo de las pruebas de ruido electroquímico consistió en un equipo Gill AC, ACM Instruments, , serie No. 847

proporcionado por la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, edificio D Lab-211.

## 2.5. Condiciones de operación o parámetros de prueba

### 2.5.1. Ruido Electroquímico

Se investigó el comportamiento de la probeta MECA en un tiempo de 4 días, registrando 12 corridas de 2048 puntos (la duración de cada corrida fue de 17 min), a una velocidad de 0.5 segundos por cada punto, con una pausa de 103 minutos entre cada corrida. Teniendo como resultado valores de voltaje y corriente instantáneos del proceso cada dos horas durante 4 días.

#### **Ciudad de México**

Periodo de exposición a la atmósfera: 3 meses (septiembre – octubre de 2002)

Duración de la prueba: 4 días

Número de pruebas: 3

#### **Coatzacoalcos**

Periodo de exposición a la atmósfera: 4 días (abril de 2003)

Duración de la prueba: 4 días

Número de pruebas: 1

## **Villahermosa**

Periodo de exposición a la atmósfera: 3 meses (febrero – mayo de 2003)

Duración de la prueba: 4 días

Número de pruebas: 3

### **2.5.2. Alambre sobre Tornillo**

Para el ensayo CLIMAT solo se caracterizaron las atmósferas de la ciudad de México y la ciudad de Villahermosa.

Para ambas ciudades el tiempo de exposición a la atmósfera fue de 3 meses<sup>7</sup>.

La prueba se hizo por triplicado (par Al – Cu, par Al – Fe)<sup>7</sup>.

### **2.5.3. Calendario de pruebas**

A continuación se presenta el calendario de pruebas para ser más explícita la medición de ruido electroquímico.

SEPTIEMBRE 2002

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17 *	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

\* Inicio del ensayo CLIMAT en la Ciudad de México.

OCTUBRE 2002

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
	30	1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Semanas de medición de Ruido Electroquímico en la Ciudad de México.

NOVIEMBRE 2002

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
				4a. Semana de medi-		
17	18	19	20	21	22	23
dición						
24	25	26	27	28	29	30

DICIEMBRE 2002

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
	FIN CLIMAT					
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

**FEBRERO 2003**

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
	▶▶ 1ra. Semana de medición					
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	

Semanas de medición de Ruido Electroquímico en Villahermosa.

▶▶ Inicio del ensayo CLIMAT en Villahermosa.

**MARZO 2003**

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
						1
2	3	4	5	6	7	8
	2a. Semana de medición					
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

---

---

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

---

ABRIL 2003

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
		semana de medición				
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30			



Semanas de medición de Ruido Electroquímico en Coatzacoalcos.

MAYO 2003

Dom	Lun	Mar	Mié	Jue	Vie	Sáb
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
		3ra. Semana de medición				
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

◀◀ Fin del ensayo CLIMAT en Villahermosa.

Tanto en la ciudad de México como en Villahermosa, los monitores estuvieron expuestos a la atmósfera el mismo periodo de exposición de las probetas de alambre sobre tornillo, con excepción de la 3ra. semana de medición en Villahermosa, donde a partir del segundo día de medición, se limpió la superficie del monitor utilizando lijas de 240, 320, 400 a 600; de esta forma se continuó con las mediciones sin interrupción. Con el propósito de comprobar la durabilidad de la probeta.

*CAPÍTULO III*  
*RESULTADOS EXPERIMENTALES*  
*Y SU ANÁLISIS*

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS

Los resultados experimentales y su análisis siguen la siguiente secuencia: en primer lugar se presenta el análisis de resultados obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico, el cual consiste en la discusión de los parámetros estadísticos que se obtuvieron a partir de las series de tiempo por cada ciudad, es decir, se hace un análisis de la  $R_n$  para la Ciudad de México, para Villahermosa y para Coatzacoalcos, del mismo modo se hace con el  $I_{rms}$  y el  $IL$ . Y en segundo lugar se hace un análisis de los resultados obtenidos por la técnica de Alambre sobre Tornillo o ensayo CLIMAT.

Los parámetros estadísticos se obtuvieron empleando el programa ENAnalyse.exe propiedad de Bob Cottis<sup>14</sup>. Para el cálculo de la  $R_n$ , se utilizó la desviación estándar de la corriente y del potencial con remoción de la tendencia.

En tanto que los valores de humedades relativas que se presentan en cada gráfico, fueron proporcionados por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) y el Observatorio Meteorológico de ciudad universitaria UNAM.

### 3.1. Análisis de la Resistencia en ruido (Rn)

En este apartado se trata de analizar la relación entre el comportamiento de la resistencia en ruido con la humedad relativa. El análisis de estos dos parámetros se realiza a partir de aquellos periodos en que la humedad relativa es mayor al 80% y la temperatura superior a los 0°C que es cuando ocurre la corrosión significativa según la norma ISO 9223<sup>38</sup>.

#### 3.1.1. Ciudad de México.

En la parte experimental se menciona que para la ciudad de México se tomaron cuatro semanas de mediciones, pero desafortunadamente la primera semana de medición hubo varios errores en la toma de datos por lo que se optó por omitirlos.

La resistencia en ruido para la 2a. semana de medición (Fig.3.1.) presenta un comportamiento oscilatorio con tendencia a crecer de uno a dos órdenes de magnitud aprox. (1E8 a 1E9 ohms), por lo que podría decirse que la película de los productos de corrosión aún se está formando a pesar de que han transcurrido 14 días de exposición a la atmósfera. Cuando se presentan humedades relativas mayores al 80% se observa una disminución del valor de la resistencia en ruido, como consecuencia se espera una velocidad de corrosión mayor.

Un mes después (Fig. 3.2.) se observa como en un inicio, la Rn se mantiene alrededor de un mismo valor (1.5E10 ohms) hasta que se presenta una caída para

continuar con una recuperación hasta llegar a los mismos valores; en general se sigue manifestando una tendencia a crecer y es probable que la caída se deba a que los productos de corrosión fueron removidos de la superficie del metal debido a la lluvia, es decir, se lavó la superficie. La Rn toma 24 horas aprox. para recuperarse. Es a partir de entonces cuando se presenta una tendencia a crecer. Esta rápida recuperación se puede atribuir a la sensibilidad de la probeta y también de la técnica. En este gráfico se ve aún mejor la relación de humedad relativa y la resistencia en ruido, teniendo el mismo comportamiento que la segunda semana de medición, cuando la humedad relativa presenta valores por arriba del 80% la Rn disminuye, del mismo modo cuando la humedad relativa disminuye la Rn aumenta.

En la 4a. semana de medición (Fig. 3.3.) cuando han transcurrido 60 días de exposición a la atmósfera, la resistencia en ruido se vuelve más estable en comparación a las anteriores mediciones, ya no sigue una tendencia a crecer, pero se observa que en las primeras 50 horas ocurre el mismo comportamiento de la humedad relativa y la Rn que las semanas anteriores. Después de este punto la Rn se mantiene constante ( $1.00E9$  ohms) independientemente del aumento o disminución de la humedad relativa. Es posible que para entonces la capa de los productos de corrosión se encuentre bien formada y que ya no se tenga una respuesta directa con la atmósfera, pero para confirmar este suceso se tiene que analizar el Irms que más adelante se estudiará. Pero sí es un hecho que este tipo de probeta tiene una sensibilidad para detectar la agresividad atmosférica descartando la idea de un sensor sensible a la humedad.

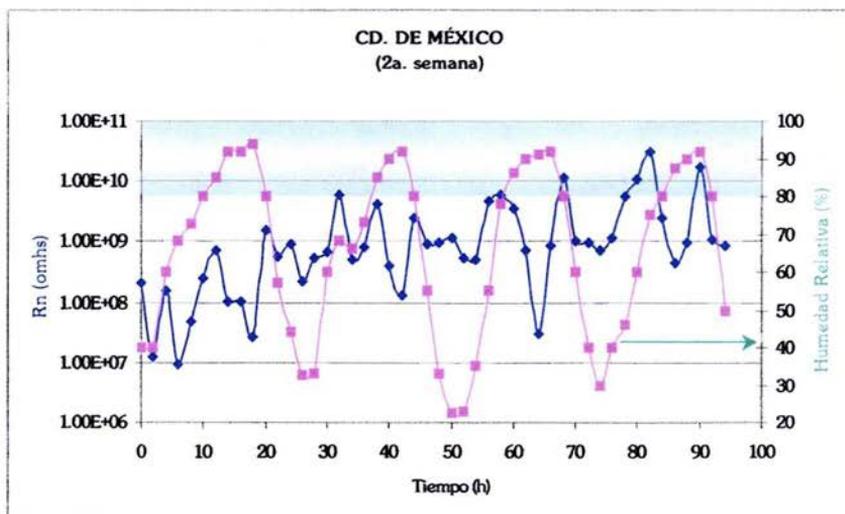


Fig. 3.1. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la segunda semana de medición a los 14 días de exposición a la atmósfera.

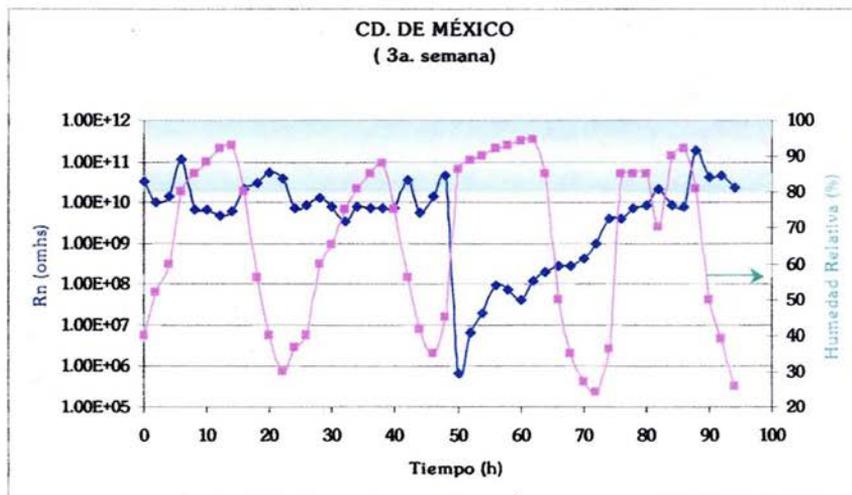


Fig. 3.2. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la tercera semana de medición a los 30 días de exposición a la atmósfera.

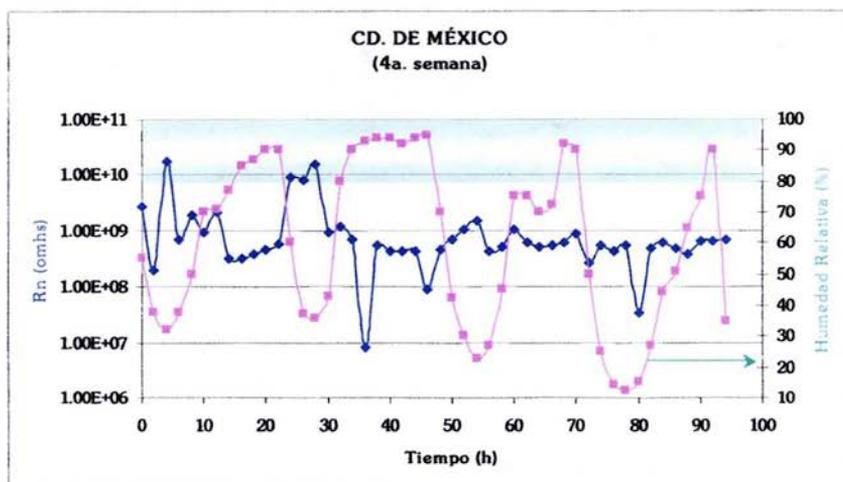


Fig.3.3. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la cuarta semana de medición a los 60 días de exposición a la atmósfera.

### 3.1.2. Villahermosa

En Villahermosa se tomaron lecturas desde el momento en que la probeta entró en contacto con la atmósfera (Fig. 3.4.) en donde se observa una tendencia a crecer del mismo modo que en la ciudad de México, con la diferencia que en este caso la Rn es menos oscilatoria y la HR oscila igual que en la Cd. de México, pero nunca por debajo de 50%. También se percibe que cuando la humedad relativa es mayor a 80%, la resistencia en ruido disminuye, salvo los últimos puntos en donde la Rn se incrementa al aumentar la humedad relativa. Lo más importante en esta primera semana de medición es el incremento de la tendencia, pues se podría decir que se están formando

los productos de corrosión sobre la superficie del metal. Como en la atmósfera de Villahermosa hay presencia de cloruros es posible que los productos de corrosión sean hidroxicloruros. Es posible que el comportamiento de la  $R_n$  se deba a la formación de los productos de corrosión y no a la relación directa con la humedad relativa, confirmando nuevamente que se trata de un sensor de agresividad atmosférica y no de un sensor de humedad, ya que no solo está percibiendo lo que está pasando con la humedad, sino que también el efecto que tienen los productos de corrosión sobre la superficie del metal.

En la Fig. 3.5. se presenta el comportamiento de la resistencia en ruido de la 2a. semana de medición cuando ha pasado casi un mes; la  $R_n$  inicia tomando valores altos (1.00E9 ohms aprox.) a pesar de que la humedad relativa se encuentre por arriba del 80%, conservando una ligera tendencia de aumentar cuando la humedad relativa es menor al 80%. Después se presenta una caída de  $R_n$ , la cual es posible que se deba a la formación continua de los hidroxicloruros, pues a partir de entonces los valores de  $R_n$  se mantienen del mismo orden (1.5E6 ohms aprox.). Esta acción corresponde con la superficie metálica que se mantiene mojada debido a que la humedad relativa se encuentra por arriba del 70%, suficiente para que la película de agua se mantenga estable.

En la 3a. semana de medición (Fig. 3.6.) la humedad relativa se encuentra por debajo del 80% en promedio, por lo tanto la película de agua se vuelve inestable y en consecuencia no existe una corrosión significativa. Sin embargo, presenta una caída de

Rn seguida de una recuperación, es decir, tiende a crecer. Esta caída se debe a que en ese momento se retiraron los productos de corrosión sobre la superficie del metal, desbastándola con lijas 240 a 600. La recuperación que se observa en este gráfico se debe a que el daño causado por la corrosión sigue presente y que no fue suficiente el desbastar la probeta para que el comportamiento del metal cambiara.

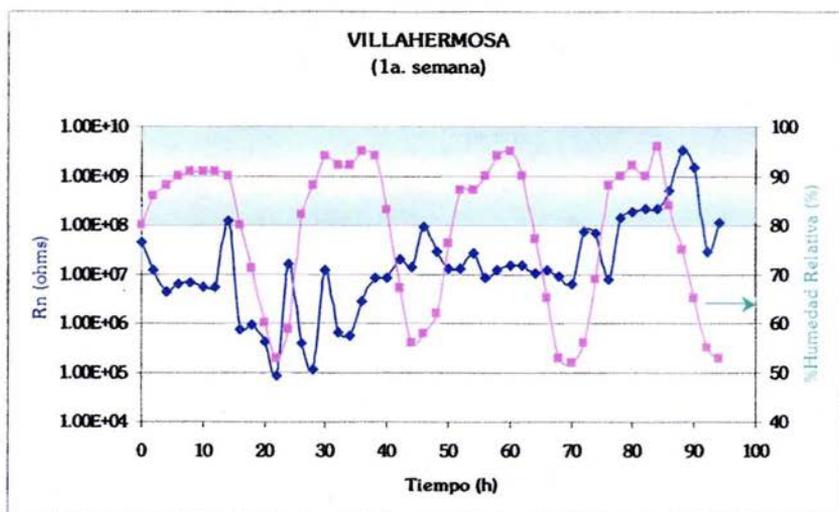


Fig. 3.4. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la primera semana de medición al primer día de exposición a la atmósfera.

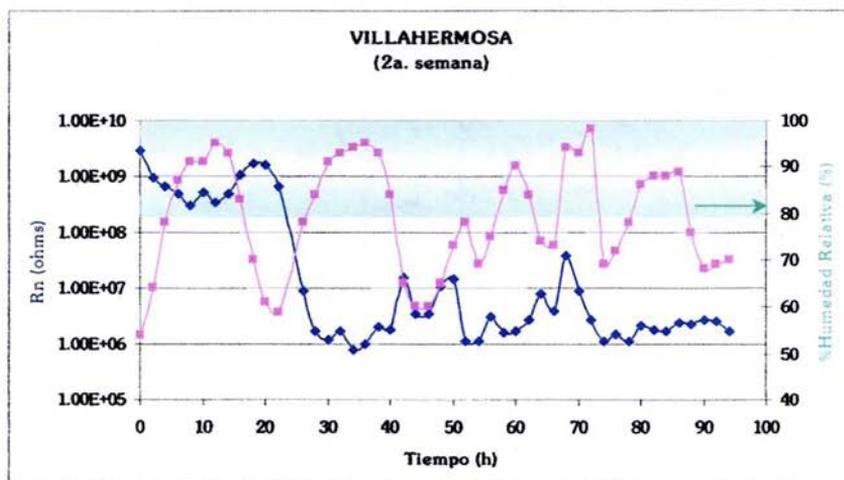


Fig.3.5. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la segunda semana de medición a los 22 días de exposición a la atmósfera.

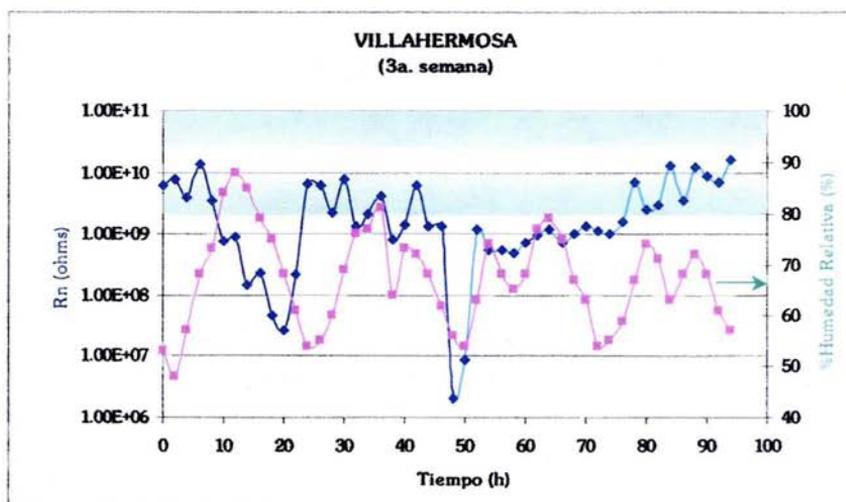


Fig.3.6. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo para la tercera semana de medición a los 86 días de exposición a la atmósfera.

### 3.1.3. Coatzacoalcos

La ciudad de Coatzacoalcos se caracteriza por tener altos niveles de contaminantes en especial  $H_2S$  y  $SO_2$  emitidos por el complejo petroquímico que se encuentra cercano a la ciudad. Además goza también de la presencia de cloruros debido a su proximidad con la costa. Cabe mencionar que en este periodo de medición la dirección de los vientos no favoreció que la probeta entrara en contacto directo con los contaminantes, pero a pesar de esto la técnica de ruido electroquímico, debido a su sensibilidad, fue capaz de detectar estos cambio, que más adelante se discutirán con los demás parámetros estadísticos. En la Fig. 3.7 se nota cómo la humedad relativa no es oscilatoria como en la ciudad de México y Villahermosa. En general, cuando la humedad relativa se encuentra por arriba del 80% la resistencia en ruido disminuye y sigue presentando la misma tendencia a crecer como en las otras ciudades donde se presenta a partir de la primera hasta la segunda semana de medición que son más o menos de 0 a 30 días. Pero desafortunadamente en Coatzacoalcos solo se pudieron tomar lecturas durante una semana, sin embargo bastó para reafirmar lo que se ha discutido con los valores de resistencia en ruido para Villahermosa y México. En promedio se alcanzaron valores cercanos a  $8.118E8$  ohms.

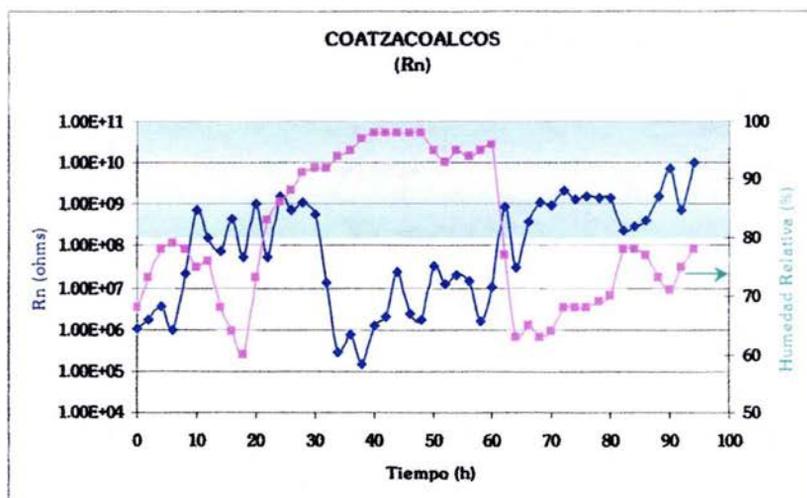


Fig.3.7. Resistencia en ruido y humedad relativa contra tiempo.

### 3.2. Análisis de la raíz cuadrática media de la corriente (I<sub>rms</sub>)

La raíz cuadrática media de la corriente está relacionada con la estabilidad de la película de los productos de corrosión formada en la superficie del metal. Debido a que este parámetro estadístico evalúa la dispersión de la desviación estándar asociada al efecto electroquímico y la desviación de la media asociada al efecto mecánico de todo el muestreo, como puede ser el rompimiento de la película de los productos de corrosión. Es por ello que no solo se utiliza la varianza, pues este parámetro solo proporciona el valor instantáneo.

### 3.2.1. Ciudad de México

Haciendo un análisis del comportamiento del  $I_{rms}$  durante el lapso de mediciones para la ciudad de México, se percibe un aumento de la estabilidad al paso del tiempo lo cual es algo razonable. Por ejemplo, en la 2a. semana de medición (Fig. 3.8.) el  $I_{rms}$  se vuelve menos oscilatorio que al principio, con una ligera tendencia a disminuir, lo cual implica la tendencia a formar una película estable. En la 3a. semana de medición (Fig. 3.9.) se vuelve más estable, registrando un salto en el valor de  $I_{rms}$  que también se presenta en la resistencia en ruido por lo tanto el valor  $I_{rms}$  aumenta para después llegar a los mismos valores de inicio. Si la  $R_n$  se abate por que los productos de corrosión fueron removidos de la superficie del metal debido a una posible lluvia, entonces es lógico que la inestabilidad de los productos de corrosión disminuya y eso es lo que se representa en el gráfico (Fig. 3.9.). Una vez más transcurridos otros 30 días en la 4a. semana de medición la  $I_{rms}$  se vuelve a estabilizar, permaneciendo alrededor de un solo valor, ya no aumenta ni disminuye (Fig. 3.10.) lo que quiere decir que se estabiliza la capa de productos de corrosión. Si se observa en los tres casos el  $I_{rms}$  es independiente de la humedad relativa y esto se atribuye a la sensibilidad de la probeta y de la técnica para percibir solo lo que está ocurriendo en la superficie del metal y los productos de corrosión. Por lo tanto, para este sistema, cuanto más pequeño sea el valor del  $I_{rms}$  más estable será la película de los productos de corrosión formada sobre la superficie del metal.

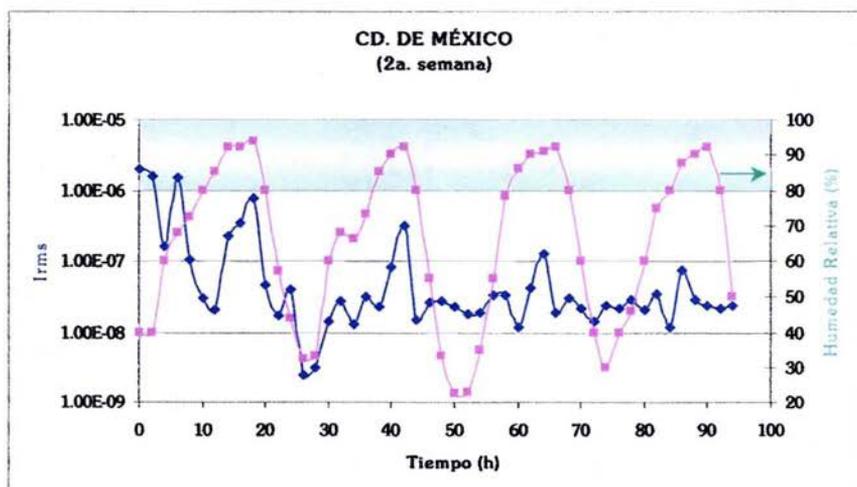


Fig. 3.8. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la segunda semana de medición a los 14 días de exposición a la atmósfera.

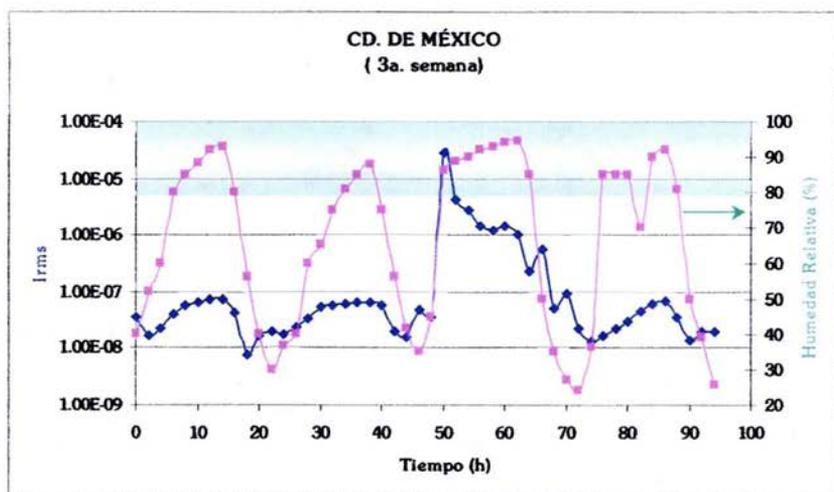


Fig. 3.9. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la tercera semana de medición a los 30 días de exposición a la atmósfera.

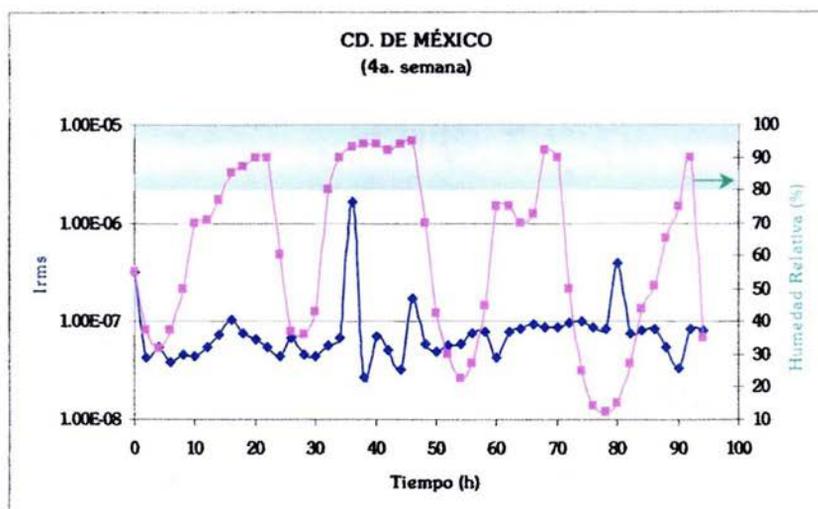


Fig. 3.10. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la cuarta semana de medición a los 60 días de exposición a la atmósfera.

### 3.2.2. Villahermosa

En el caso de Villahermosa al momento de entrar la probeta en contacto con la atmósfera, el Irms tiende a disminuir en el transcurso del tiempo pues es normal que a partir de este momento se forme la capa de los productos de corrosión (Fig.3.11.). En la 2a. semana de medición (Fig.3.12.), el Irms inicia con valores pequeños para después dar un salto hacia valores más grandes; si se recuerda en la gráfica de Rn (Fig.3.5) para esta semana presenta una caída en su valor que a su vez se ve reflejada en este salto de Irms, por lo tanto a partir de esta caída el Irms se vuelve más inestable,

debido a que la superficie metálica se mantiene mojada y por lo tanto existe una formación continua de los hidroxicloruros indicando una corrosión activa.

Para la 3a. semana de medición (Fig. 3.13.) la capa de los productos de corrosión en un principio se sigue manteniendo estable hasta que se presenta un aumento del valor de  $I_{rms}$  para después continuar con una recuperación hacia los valores iniciales. Se presenta una caída ocasionada por el cambio que sufre la superficie metálica al retirar los productos de corrosión; posteriormente una formación rápida de estos productos de corrosión, debida quizás a que los factores que promueven el ataque siguen presentes, no siendo suficiente desbastar la probeta para que el comportamiento del metal cambie. Por lo tanto, en este sistema la sensibilidad de la técnica es suficiente para detectar cualquier cambio que ocurra en la superficie del metal.

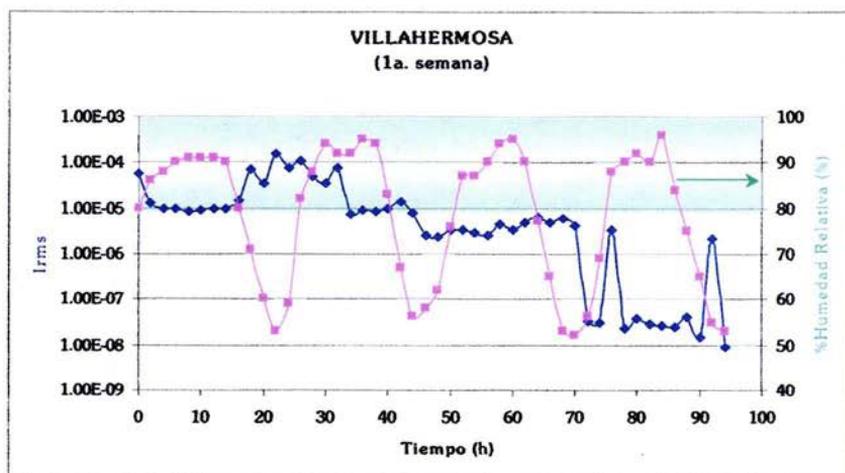


Fig.3.11. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la primera semana de medición al momento de la exposición a la atmósfera.

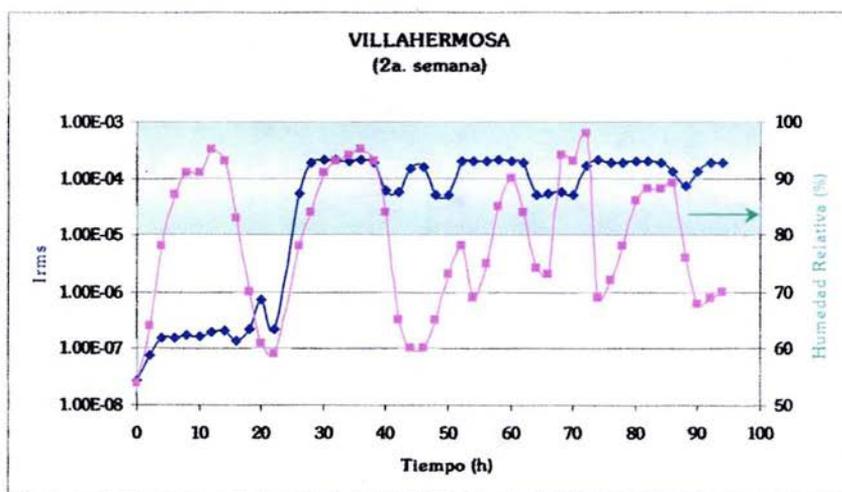


Fig.3.12. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la tercera semana de medición a los 22 días de exposición a la atmósfera.

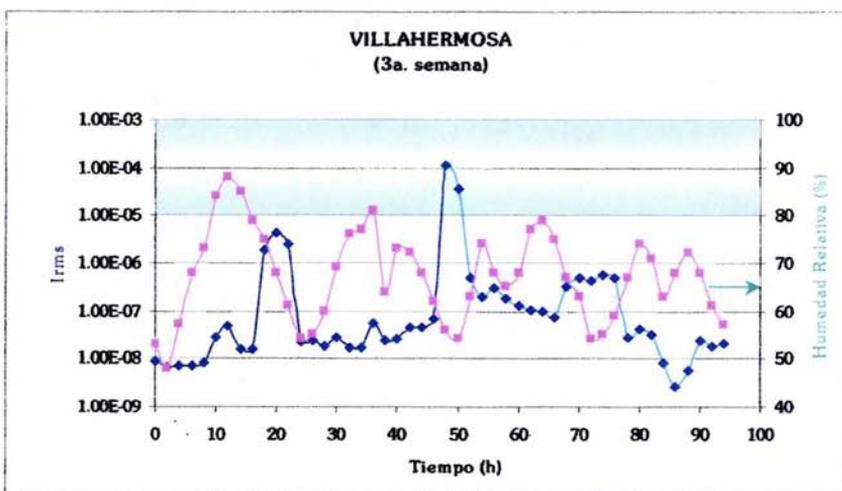


Fig.3.13. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. tiempo para la tercera semana de medición a los 86 días de exposición a la atmósfera.

### 3.2.3. Coatzacoalcos

La inestabilidad del  $I_{rms}$  es mayor en Coatzacoalcos que en las otras dos ciudades (Fig. 3.14.). Al presentar una humedad relativa superior al 80%, la superficie metálica se encuentra mojada y por lo tanto la capa de productos de corrosión se vuelve inestable. Hay una regeneración continúa que podría ser de hidroxocloruros y sulfatos, ocasionando inestabilidad. Cabe aclarar que el análisis se hace con respecto al comportamiento de la capa de los productos de corrosión y no de la película de agua formada a partir de una humedad relativa superior al 80%, aunque esta última influye en la otra.

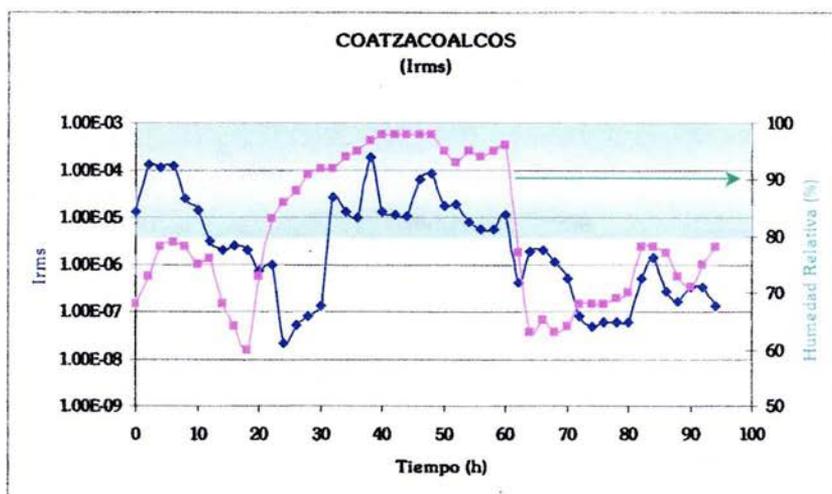


Fig.3.14. Raíz cuadrática media de la corriente y humedad relativa vs. Tiempo.

### 3.3. Análisis del Índice de Localización (I.L)

Sin lugar a duda, una de las características importantes de Ruido Electroquímico es la sensibilidad para caracterizar el tipo de corrosión localizada, una manifestación de ello es el índice de localización.

#### 3.3.1. Ciudad de México

Partiendo del comportamiento del valor de Irms que en forma general presentó una tendencia a estabilizarse al paso del tiempo, el índice de localización para la 2a. semana de medición (Fig. 3.15.) presenta un ataque localizado (en este período el Irms empieza a estabilizarse). En la 3a. semana de medición (Fig. 3.16.) el tipo de corrosión es mixta y localizada dado que los valores se encuentran entre 0.01 y 1. Para la cuarta semana de medición, el índice de localización toma valores muy cercanos a 1 por lo que se espera que la corrosión sea localizada (Fig. 3.17.).

Dado que la corrosión que muestra el monitor es de tipo localizado implicaría la presencia de corrosión por picaduras y por crevice. La contribución por crevice se debe al diseño del monitor MECA, pues a pesar de que las placas se encontraban fuertemente unidas por medio del tornillo de plástico, quedaron pequeños resquicios promotores de este tipo de corrosión, como se puede observar en la Fig.3.18.

En la 2a. semana de medición (Fig. 3.15.) donde se presenta únicamente con corrosión del tipo localizado, en primera instancia la contribución se debe al crevice

fomentado por los pequeños resquicios con que cuenta la probeta teniendo mayor impacto que el ataque por picaduras.

La 3a. semana de medición (Fig. 3.16.) se caracteriza por presentar un cambio visible (salto) en el valor del  $I_{rms}$  (pasa de estable a inestable), pero al analizar el gráfico del índice de localización se percibe el mismo comportamiento a lo largo de la prueba, sin indicar un cambio radical en los valores del IL. Sin embargo, al manifestar la presencia de corrosión mixta implicaría que los sitios de crevice pueden estar cubiertos por los productos de corrosión dando un mayor peso a la corrosión uniforme y que la posible lluvia la cual provocó el cambio de la  $R_n$  y del  $I_{rms}$ , no fue lo suficiente para penetrar en estos resquicios y limpiarlos, pero si fue suficiente para limpiar la superficie del metal de los óxidos no adherentes.

En la 4a. semana de medición (Fig. 3.17.), cuando han transcurrido 60 días, el índice de localización indica la presencia de corrosión localizada; al parecer el daño por crevice es mayor que el de picaduras como se aprecia en las fotografías del MECA después de la exposición (Fig. 3.18). Es evidente que el daño generado por la corrosión localizada es menor en comparación con Villahermosa y Coatzacoalcos que más adelante se discutirá, pero es un hecho debido al comportamiento del  $R_n$  y  $I_{rms}$  de cada ciudad. Y según el ensayo CLIMAT la ciudad de México se clasificó como atmósfera despreciable del tipo rural y suburbana con la ausencia de contaminantes, los cuales acelerarían la corrosión.

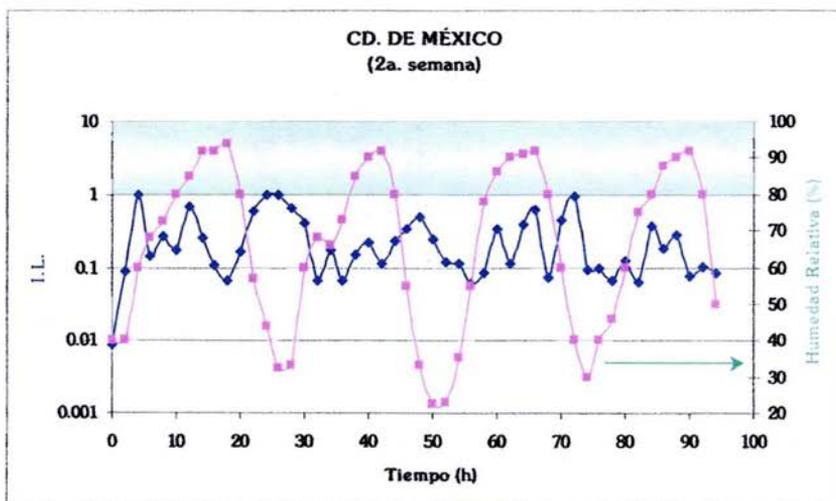


Fig.3.15. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la segunda semana de medición a los 14 días de exposición a la atmósfera.

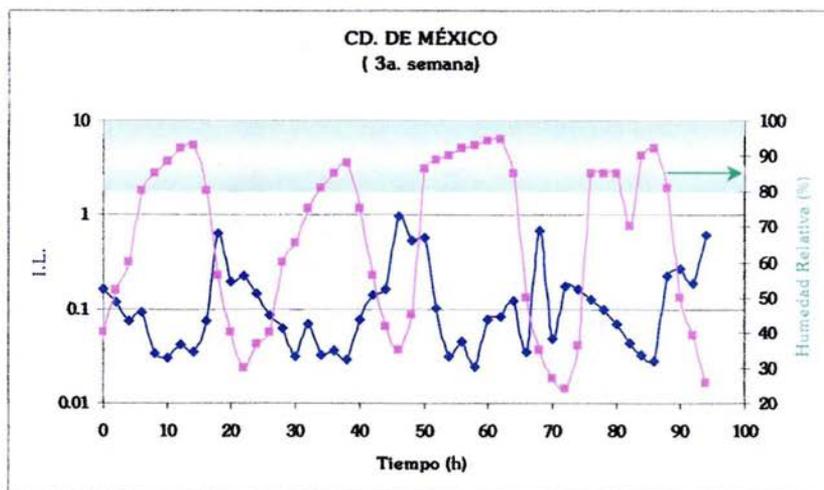


Fig.3.16. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la tercera semana de medición a los 30 días de exposición a la atmósfera.

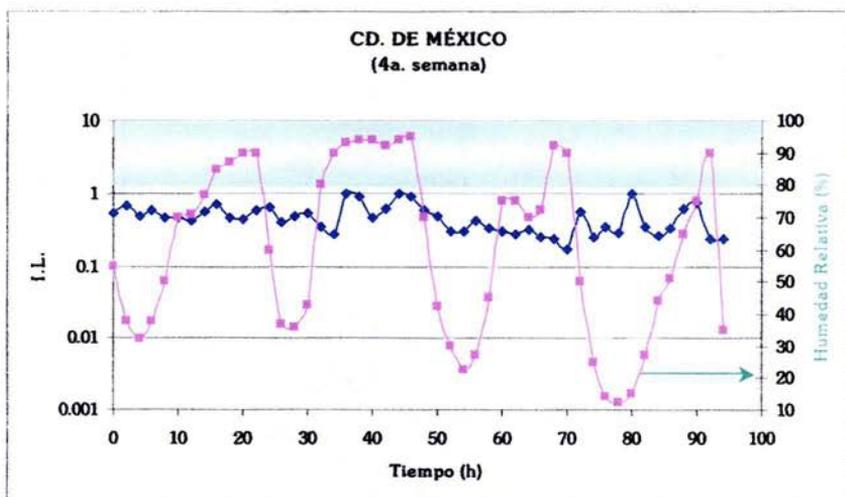


Fig. 3.17. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la cuarta semana de medición a los 60 días de exposición a la atmósfera.

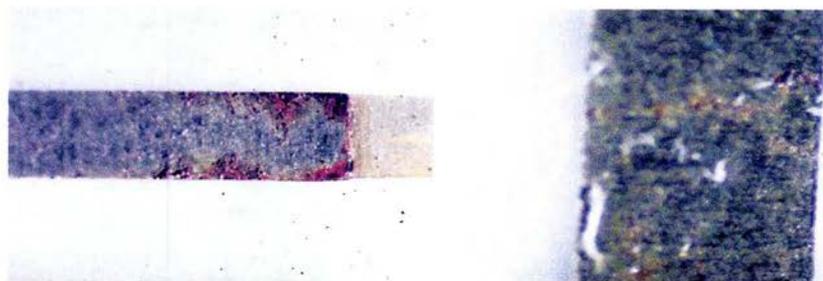


Fig. 3.18. Monitor MECA después del período de exposición en la ciudad de México.

### 3.3.2. Villahermosa

El hecho de que en Villahermosa se mostrara en la primera semana de medición una disminución en el valor del  $I_{rms}$  al paso del tiempo ocasionada por la formación de la película de productos de corrosión influye en el comportamiento del índice de localización (Fig.3.19.) donde se percibe cómo en un inicio los valores se encuentran entre 0.01 y 1 que corresponde a corrosión mixta y localizada, y una vez que han transcurrido aprox. 40 horas, cuando el valor del  $I_{rms}$  se mantiene en un lapso de 20 horas aprox., el índice de localización toma valores alrededor de 1, lo que quiere decir que en este momento el ataque es muy localizado, lo que correspondería a una formación continua de picaduras. La presencia de cloruros, como es el caso de la atmósfera de Villahermosa, ocasiona que la estabilidad electroquímica de la capa de productos de corrosión disminuya, originando una mayor probabilidad de que se presente el proceso de corrosión por picadura. Cuando el valor de  $I_{rms}$  vuelve a disminuir, el índice de localización se encuentra entre 0.1 y 1 siguiendo con la formación continua de las picaduras. La presencia de crevice se atribuye al diseño de la probeta, como ya se comentado.

En la 2a. semana de medición el  $I_{rms}$  es más inestable por lo que el índice de localización (Fig.3.20.) toma valores entre 0.01 y 1 que corresponden a una corrosión mixta y localizada. Como se ha mencionado la presencia de cloruros provoca la inestabilidad de la capa de productos de corrosión que junto con una superficie mojada da como resultado un aumento de sitios activos provocando una apariencia de corrosión uniforme (un ataque continuo de picaduras).

Para la 3a. semana de medición, la capa de los productos de corrosión es más estable a pesar del cambio en el  $I_{rms}$ , por lo tanto en el gráfico del índice de localización (Fig. 3.21.) se observan valores entre 0.1 y 1 correspondiendo a una corrosión localizada, es decir, que para este momento ya se tiene definido un ataque por picaduras y por crevice. Sobre este mismo gráfico, después de 48 horas, el índice de localización toma valores entre 0.01 y 1, indicando un cambio sobre la superficie metálica de la probeta (se remueven los productos de corrosión desbastando la probeta). En la Fig. 3.22. se presenta la fotografía del monitor horas después de retirar los productos de corrosión, ocasionando que se distinga solo el daño por crevice y no el de picaduras.

El hecho de que el ensayo CLIMAT clasificara a la atmósfera de Villahermosa en la zona de medición como despreciable del tipo rural y suburbana, del mismo modo que la ciudad de México, no quiere decir que sean el mismo tipo de atmósferas. Hay que recordar que la exposición de los monitores MECA se realizaron en diferentes períodos del año para Villahermosa y la ciudad de México. Sin embargo, es evidente que debido a la sensibilidad que tiene la técnica de Ruido Electroquímico y el monitor MECA logran distinguir estas diferencias reflejadas en el comportamiento de cada parámetro estadístico obtenido por cada ciudad.

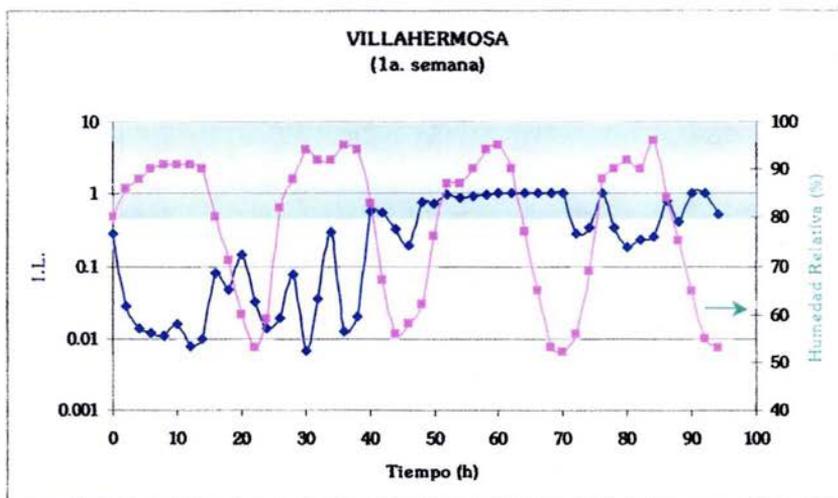


Fig.3.19. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la primera semana de medición al momento de la exposición a la atmósfera.

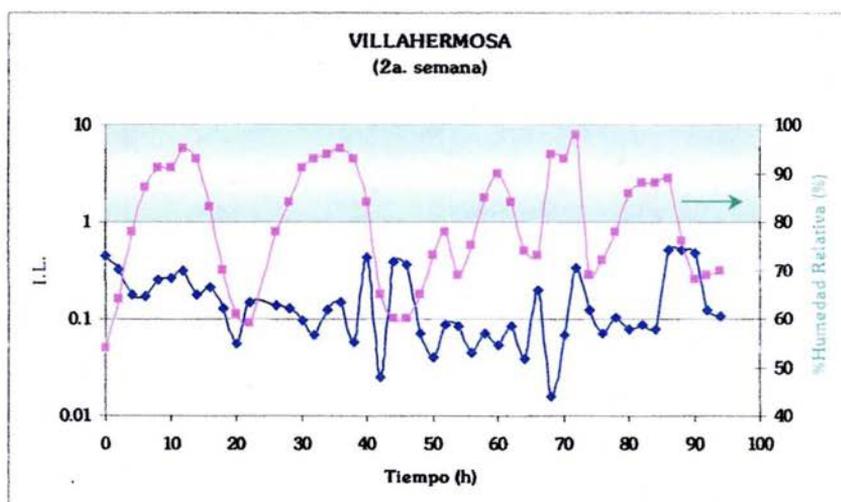


Fig.3.20. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la segunda semana de medición a los 22 días de exposición a la atmósfera.

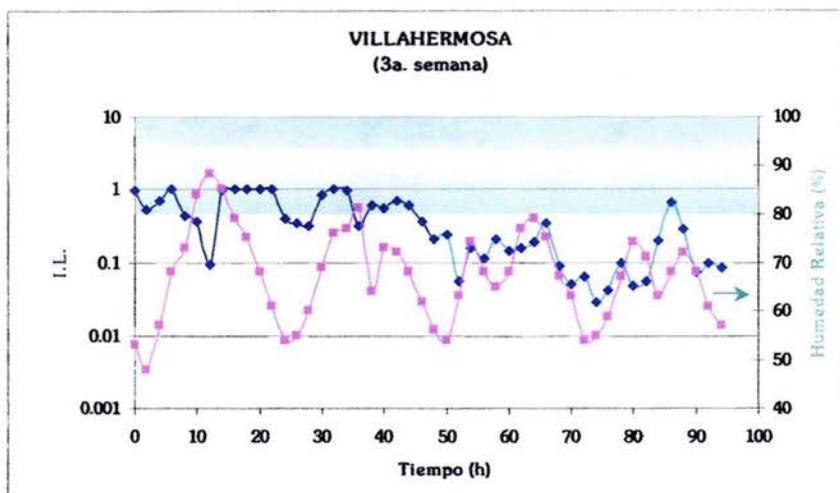


Fig.3.21. Índice de Localización (IL) y humedad relativa vs. tiempo para la tercera semana de medición a los 86 días de exposición a la atmósfera.

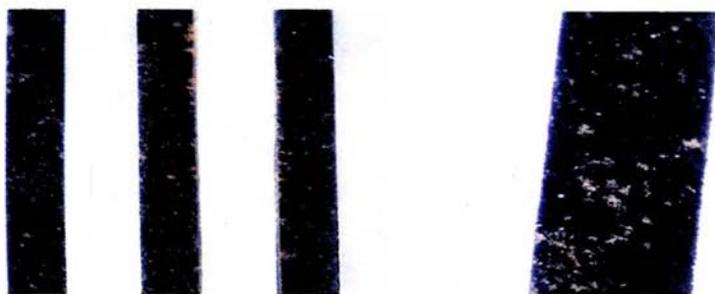


Fig. 3.22. Monitor MECA después del período de exposición en Villahermosa.

### 3.3.3. Coatzacoalcos

La inestabilidad del Irms es mayor en Coatzacoalcos que en las otras dos ciudades. En este caso (Fig. 3.23.) el ataque es más severo al presentar una humedad relativa superior al 80% y prolongarse por mayor tiempo además de contar no solo con presencia de cloruros sino también de sulfatos, los cuales en muy bajas concentraciones, provocan la inestabilidad de la capa de producto de corrosión. El ataque por picadura es tan intenso que en algunos puntos el índice de localización toma la apariencia de corrosión uniforme, como se comprueba en las fotografías de la Fig. 3.24. Se nota la diferencia que existe entre una atmósfera de tipo rural como es la ciudad de México en donde el monitor MECA presenta un daño mucho menor después de tres meses de exposición, como se aprecia en la fotografía (Fig.3.18.), en comparación con un atmósfera probablemente severa.

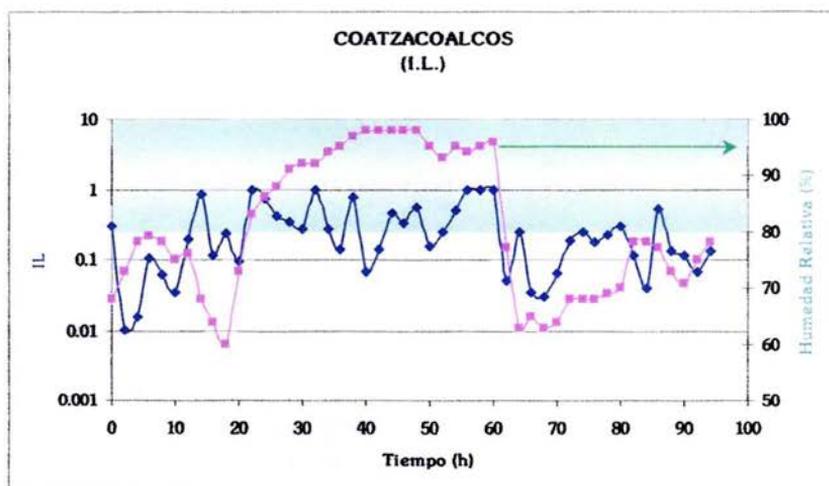


Fig.3.23. Índice de Localización (I.L.) y humedad relativa vs. tiempo.



Fig. 3.24. Monitor MECA después del período de exposición en la ciudad de Coahuila de Zaragoza.

### 3.4. Alambre sobre Tornillo

En la Tabla 3.1 y 3.2 se muestran los Índices de Corrosividad Atmosférica tanto Marina como Industrial que se obtuvieron para las ciudades de México y Villahermosa. La clasificación que obtuvieron fue la misma para ambas ciudades que corresponde a una atmósfera de agresividad despreciable, tipo rural y suburbana, cayendo en los niveles más bajos de corrosividad según esta técnica de Alambre sobre Tornillo. Es un hecho que estas dos ciudades son diferentes en cuanto a sus características climáticas como se menciona en el capítulo I. Por ello es necesario mencionar la temporada de exposición en el que se hizo este estudio: para la Ciudad de México fue en la temporada de otoño donde las lluvias finalizan y empieza a descender la temperatura. Para Villahermosa el periodo de pruebas se encuentra en la temporada invierno-primavera; la temperatura empieza a ascender y el periodo de lluvias termina, en el mes de mayo se tiene la temperatura más alta de todo el año.

El ensayo CLIMAT es una técnica fácil de realizar a un bajo costo, pero para tener mejores resultados es conveniente que se realice durante todo el año para así tener una información más real sobre la atmósfera a estudiar. Esto se ha realizado sobre todo en el levantamiento de mapas de corrosividad atmosférica en pequeñas zonas geográficas<sup>1,2,7</sup>.

<i>Ciudad</i>	<i>I.C.M.</i>	<i>Clasificación</i>	<i>Significado</i>
Cd. México	0.0745	despreciable	Área habitable
Villahermosa	0.0965	despreciable	Área habitable

**Tabla 3.1.** Resultados del ensayo alambre sobre tornillo para el par galvánico Al-Fe.

<i>Ciudad</i>	<i>I.C.I.</i>	<i>Clasificación</i>	<i>Significado</i>
Cd. México	0.2262	despreciable	Área rurales y suburbanas
Villahermosa	0.0630	despreciable	Área rurales y suburbanas

**Tabla 3.2.** Resultados del ensayo alambre sobre tornillo para el par galvánico Al-Cu.

## *CONCLUSIONES*

## CONCLUSIONES

- \* La sensibilidad de la técnica de Ruido Electroquímico se ve reflejada en la medición a través de fluctuaciones de corriente y potencial, que mediante un análisis estadístico arroja los parámetros  $R_n$ ,  $I_{rms}$  y  $IL$ , que permiten el seguimiento de los fenómenos corrosivos tanto en su intensidad como en su morfología.
- \* La resistencia en ruido se abate (existe una disminución) cuando la humedad relativa es mayor al 80% y cuando hay oxidación en la superficie del metal.
- \* La raíz cuadrática media de la corriente es inestable cuando se tienen humedades relativas mayores al 80% y mucho más inestable cuando existe la presencia de contaminantes como los cloruros y sulfatos.
- \* Resistencia en ruido y la raíz cuadrática media de la corriente se pueden complementar de manera que entre ambos soportan la información referente a la estabilidad de la capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica de la probeta.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

- \* Debido al resultado del comportamiento de la Resistencia en ruido y de la raíz cuadrática media se confirma que el Monitor Electroquímico de Corrosión Atmosférica no es un sensor de humedad sino de corrosividad atmosférica.
- \* El Monitor Electroquímico de Corrosión Atmosférica permite aplicar la técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de los fenómenos de corrosión en las capas de electrolito extremadamente finas para el caso de corrosión atmosférica.
- \* El mecanismo de corrosión predominante en las atmósferas de Coatzacoalcos y Villahermosa es corrosión por picaduras (ocasionada por la presencia de cloruros y/o de sulfatos) y en la Ciudad de México es corrosión por crevice (causada por la construcción de la probeta).
- \* La técnica de Ruido Electroquímico, por sus características (no destructiva y altamente sensible), es capaz de determinar la agresividad de una atmósfera en un tiempo mucho menor que las técnicas convencionales empleadas en el estudio de la corrosión atmosférica, situación que vuelve al método como una alternativa para el seguimiento de los fenómenos de corrosión sobre todo cuando la aplicación de otras técnicas electroquímicas es complicada.
- \* El ensayo CLIMAT contribuye a la información proporcionada por la técnica de Ruido Electroquímico, mediante la caracterización de las atmósferas bajo estudio aunque no aporta información de tipo mecánico.

*REFERENCIAS*  
*BIBLIOGRÁFICAS*

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mariaca, Rodríguez Liboria, Genescá Llogueras Joan, Uruchurtu Chavarin Jorge y Salvador Hernández Luis, *Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)*, Ed. Plaza y Valdes, México, D.F., 1999.
2. Genescá, Llongueras Joan. *Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente*, Fondo de Cultura Económica. Colección: La Ciencia desde México, Núm. 121. México. 1995.
3. J. Genescá y C. Rodríguez, *Calibración de la agresividad de la atmósfera del suroeste de la ciudad de México*, Rev. Int. Contam. Ambient. 8 (2), 81-90 (1992).
4. S. Flores y E. Palma, *Estimación Rápida de la Corrosión Atmosférica mediante la Técnica de "Alambre sobre Tornillo"*, Mapa de España de Corrosividad Atmosférica, Cáp. 18, Editores M. Morcillo y S. Feliu, CYTED (1993), España, pp 381-393.
5. D. P. Doyle, H.P. Godard, *Nature*, 200 (1963)4.912.
6. K. G. Compton, A. Mendoza and W. Bradley, *Corrosion*, 11(1955), p383t.
7. M. Morcillo y S. Feliu, *Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas <<alambre sobre tornillo>>* Rev. Metal, CENIM. Vol. 13(4)212-222(1977).
8. D. P. Doyle, T. E. Wright, W.H. Ailor, *Atmospheric corrosion*, Ed. Wiley, New York, pp 227-243 (1982).

9. J. Calderón, C. Arroyave, *Evaluación de la técnica de "alambre sobre tornillo" en ensayos acelerados de laboratorio*, LATINCORR'98 paper No. S04-06.
10. E. García-Ochoa, R. Ramírez, V. Torres, F.J. Rodríguez and J. Genescá, *Comparison of Electrochemical Noise and Wire-on-Screw Technique in Simulated Marine Atmospheres*, Corrosion, 58(9) 756-760 (2002).
11. R. Ramírez, *Aplicación de la técnica de ruido electroquímico en atmósferas simuladas*, Tesis de Maestría, UNAM, Facultad de Química, 2002.
12. D. A. Eden and A.N. Rothwell, *Electrochemical Noise data: Analysis, Interpretation and Presentation*, Corrosion 92, Paper 292, NACE, Houston (1992).
13. D. A. Eden, *Electrochemical Noise-The first two octaves*, Corrosion 98, Paper. 386, NACE, Houston (1998).
14. Robert Cottis and Stephen Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, B.C. Syrett Series Editor, NACE International, 1999.
15. Robert Cottis, Stephen Turgoose, *Electrochemical Noise Measurements. A Theoretical Basis*, Corrosion and Protection Centre, UMIST, pp. 1-10 (1994).
16. Jeffery. R. Kearns, David. A. Eden, Max. R. Yaffe, Jefferson. V. Fahey, David. L. Reichert, and David C. Silverman, *ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement*, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277, pp 446-470 (1996).
17. R.A. Cottis, *Interpretation of Electrochemical Noise Data*, Corrosion, 57(3)265-285 (2001).

18. J. Uruchurtu Chavarín y J.M. Malo, *La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*, Instituto de Investigaciones Eléctricas.
19. J.F. Chen, W.F. Bogaerts, *The Physical Meaning of Noise Resistance*, *Corrosion Science*, 37(11)1839-1842 (1995).
20. Tan, Yong-Jun, *Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance*, *The Journal of Corrosion Science and Engineering JCSE*, 1 Paper 11, pp 1-9 (1998).
21. Robert Cottis, Stephen Turgoose y J. Mendoza-Flores, *The Effects of Solution Resistance on Electrochemical Noise Measurements. A Theoretical Basis*, *Corrosion and Protection Centre, UMIST*, pp. 1-10 (1994).
22. G.P. Bierwagen, V. Balbyshev, D. Mills, D. Tallman, *Fundamental Considerations on Electrochemical Noise to Examine Corrosion Under Organic Coatings*, in *advances in Corrosion Protection by Organic Coatings II* (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1994).
23. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam and P. Rousseau, *Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements*, *J. Electrochem. Soc.* 144, I y II (1997) p. 31-43.
24. F. Mansfeld, C.C. Lee, J. *Electrochem. Soc.* 144, 6 (1997) p. 2068-2071.
25. F. Mansfeld, C.C. Lee, *Corrosion Science*, 40(6)959-962 (1998).
26. Robert G. Kelly, Maria E. Inman y John L. Hudson, *Analysis of Electrochemical Noise for Type 41Q Stainless Steel in Chloride Solutions*, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, pp 101-113 (1996).

27. P. R. Roberge, R. D. Klassen and M. Tullmin, *Electrochemical Noise Analysis for Corrosivity Assessment*, Corrosion 2000, Paper 00281, Houston NACE 2000.
28. N.D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, Ed. Collier Mc Millan, Londres, 1966.
29. F. Mansfeld, y J. V. Kenkel, *Electrochemical Measurements of Time-of-Wetness and Atmospheric Corrosion Rates*, Corrosion, 33(1)13-16 (1977).
30. F. Mansfeld, y S. Tsai, *Laboratory Studies of Atmospheric Corrosion. I. Weight Loss and Electrochemical Measurements*, Corrosion Science, 20, 853-872 (1980).
31. J.A. González, E. Otero y C. Cabanas, *Recording Polarization Curves in thin Electrolyte Layers by Electrochemical Atmospheric Corrosion Monitor*, Br. Corros. J., 25(2)125-130 (1990).
32. J.A. González, E. Otero y M. Bastidas, *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1989, pp. 309-316.
33. C. Fíaud and F. Tirbonod, *Mét. Corr. Ind.*, 1976,51,388.
34. G. Tres, R. Arriaga, J. M. Malo y J. Urruchurtu, *Evaluación por Ruido Electroquímico de la Corrosión Atmosférica*, LATINCORR'98 Paper No. S04-11, 3<sup>rd</sup> Latin American Region Corrosion and 6<sup>o</sup> Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, NACE (1998).

35. Liboria Mariaca Rodríguez, *Respuesta Electroquímica en el Estudio de la Corrosión Atmosférica del Cobre*, SME 99, Instituto de Investigaciones Eléctricas, pp. 1-9 (1999).
36. ASTM G116-99, "*Standard Practice for Conducting Wire-on-Bolt Test for Atmospheric Galvanic Corrosion*", pp 507-510 (1999).
37. ASTM G1-90, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, pp 33-39 (1990).
38. ISO 9223, *Corrosion of Metals and Alloys. Classification of Categories*, Ginebra, Suiza, 1992a.
39. Van Wylen, Gordon J., Sonntag Richard E. y Borgnakke Claus, *Fundamentos de Termodinámica*, Ed. Limusa Wiley, 2ª. ed., México, 1999.
40. Hudson, Ralph G., *Manual del Ingeniero*, Ed. Limusa, México, 1976.

*APÉNDICE*

## APÉNDICE

En este apéndice se presentan algunos series de tiempo representativas que se obtuvieron en este estudio, cuando la humedad relativa es superior al 80%, según el caso. Cabe aclarar que el análisis de las series de tiempo es muy importante y sin lugar a duda pueden proveer información sobre el mecanismo de corrosión, sin embargo, la finalidad del presente trabajo fue enfocar el análisis de ruido electroquímico a través de los parámetros estadístico obtenidos por esta técnica.

### A. SERIES DE TIEMPO

Se presentan las series de tiempo tanto en potencial como corriente más representativas para cada semana de medición en cada ciudad.

A.1. Ciudad de México

Segunda Semana de Medición

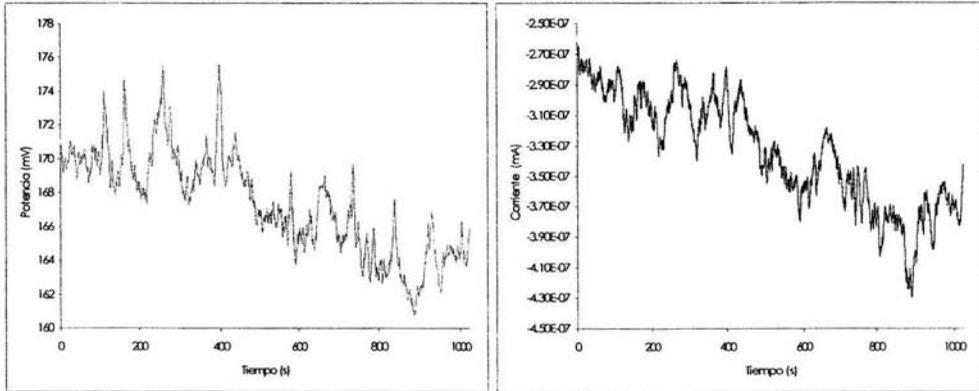


Fig.A.1.a. Gráficos de potencial, corriente vs. Tiempo, característicos de la segunda semana de medición cuando la HR > 80%.

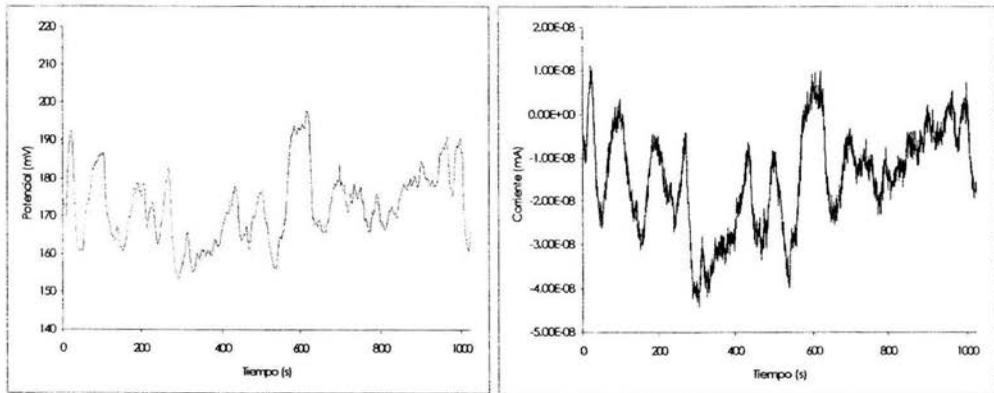
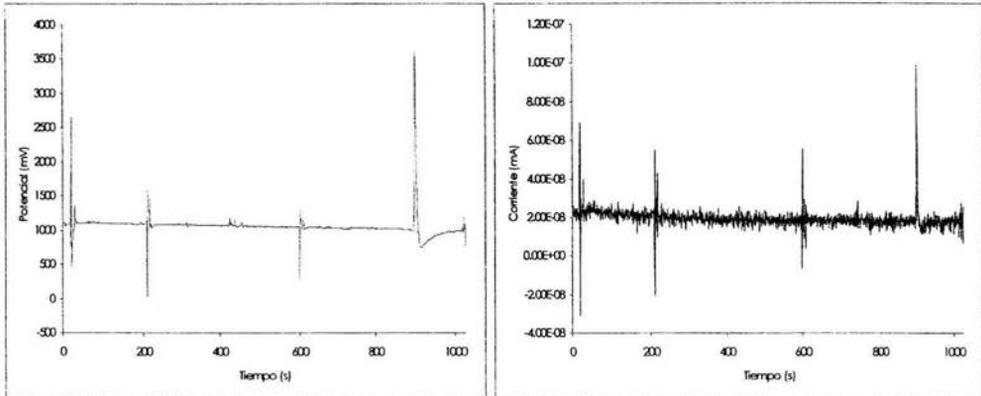
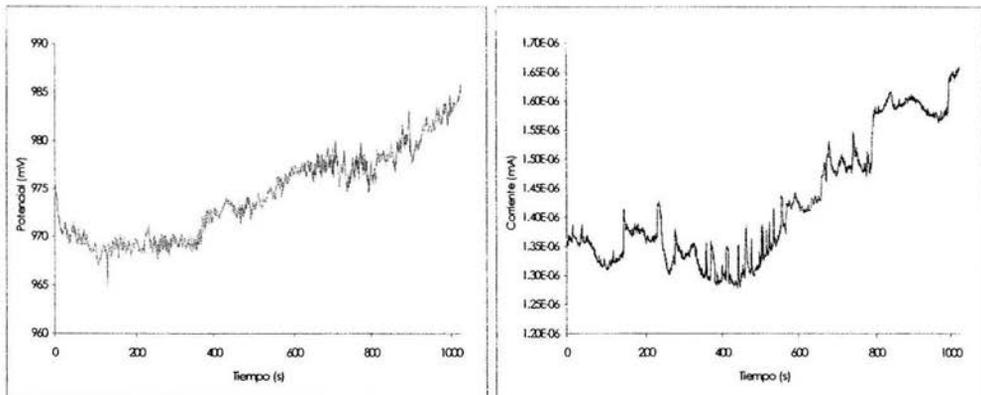


Fig.A.1.b. Gráficos de potencial, corriente vs. Tiempo, característicos de la segunda semana de medición cuando la HR > 80%.

*Tercera Semana de Medición*

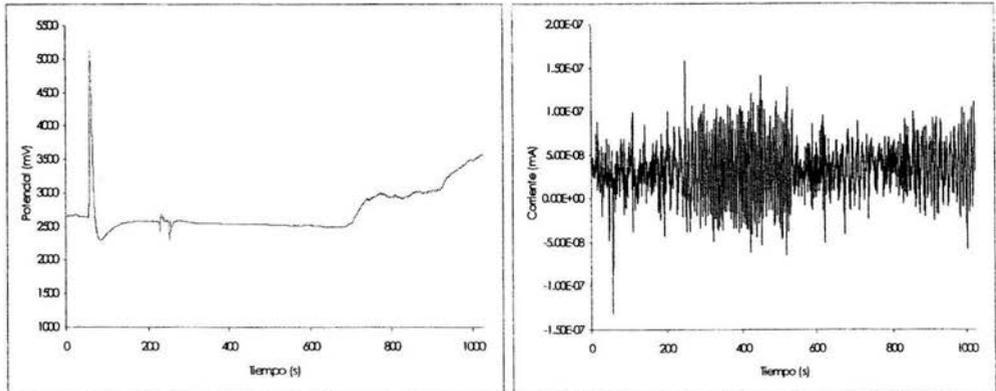


**Fig.A.2.a.** Gráficos de potencial, corriente vs. Tiempo de la tercera semana de medición en el durante las primeras 50 horas de medición (Ver Fig3.2.)

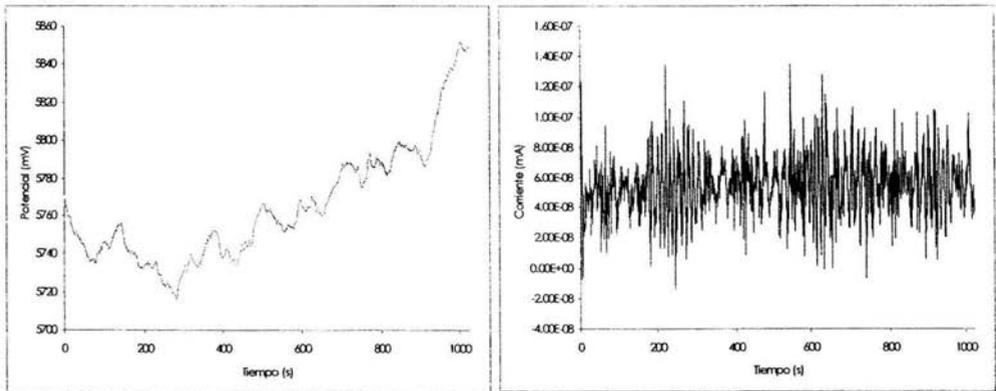


**Fig.A.2.b.** Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo para la tercera semana de medición. Después de la caída en el valor de  $R_n$  (ver Fig.3.2.)

**Cuarta Semana de Medición**



**Fig.A.3.a.** Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo, característicos de la cuarta semana de medición.



**Fig.A.3.b.** Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo, característicos de la cuarta semana de medición.

## A.2. Villaherrosa

### Primera Semana de Medición

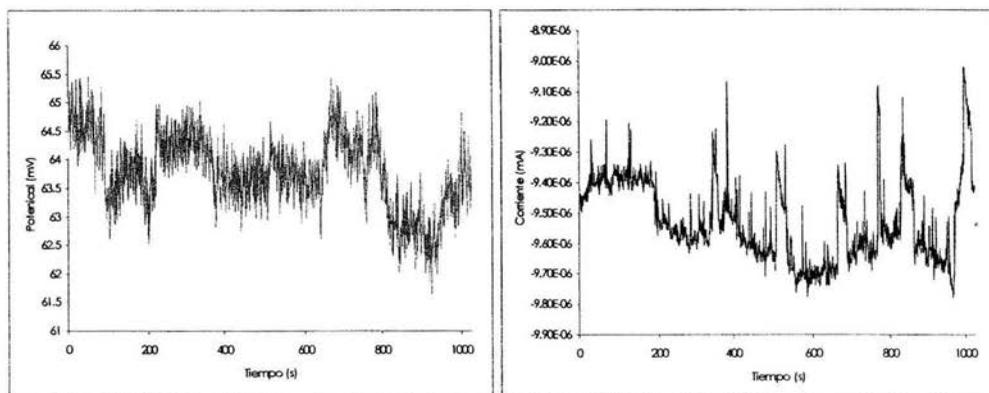


Fig.A.4.a. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo característicos de la primera semana de medición cuando la HR>80%.

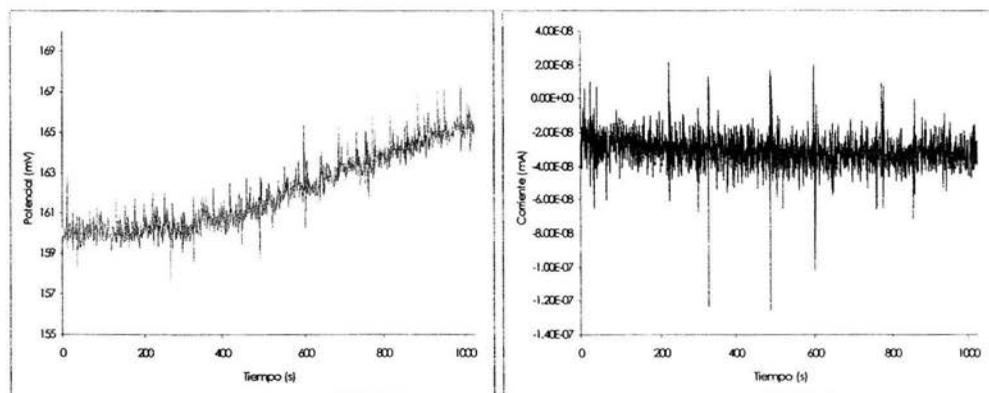
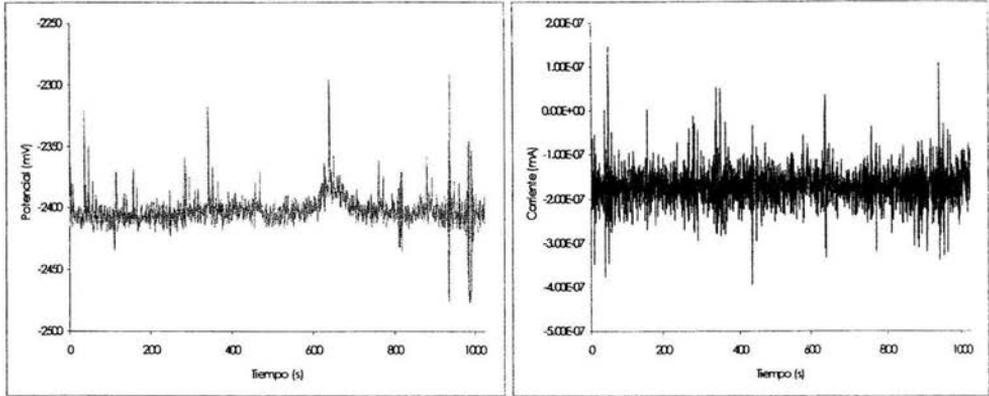
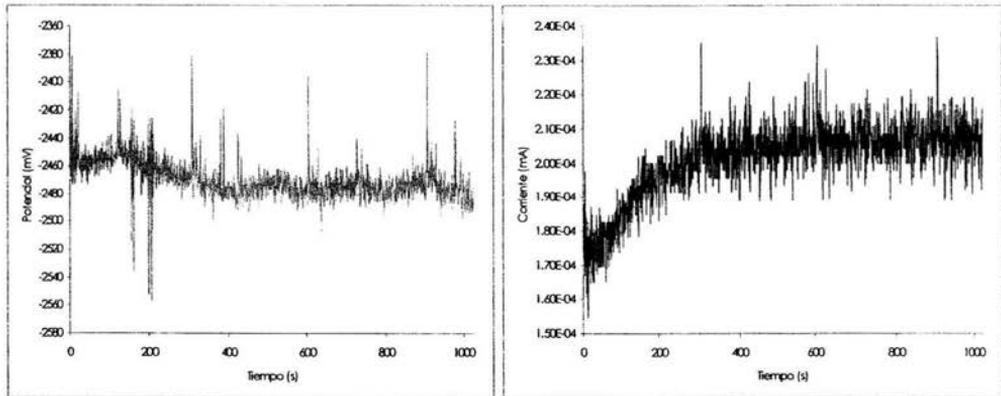


Fig.A.4.b. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo de la primera semana de medición cuando se presenta la tendencia a crecer el en valor de Rn, ver Fig.3.4.

**Segunda Semana de Medición**



**Fig.A.5.a.** Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo, característico de las primeras 24 horas la segunda semana de medición.



**Fig.A.5.b.** Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo característico de la segunda semana de medición cuando la HR se mantiene arriba del 80% (Fig.3.5.).

Tercera Semana de Medición

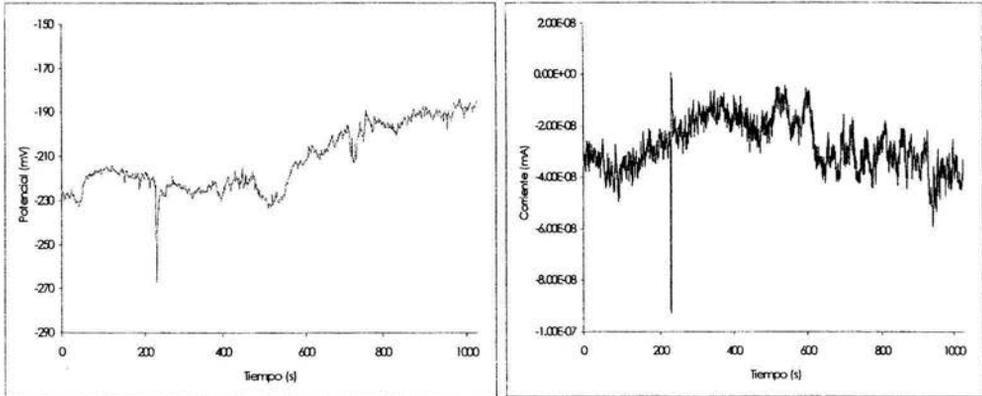


Fig.A.6.a. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo de la tercera semana de medición, durante las primeras 24 horas ver Fig.3.5.

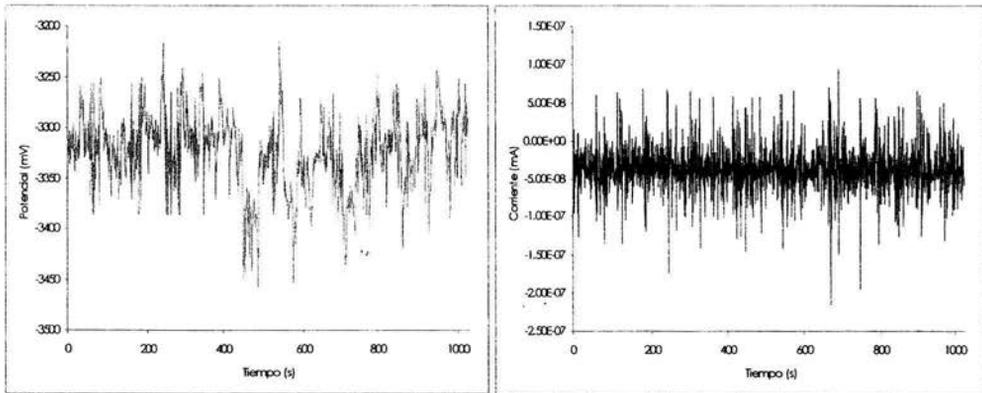


Fig.A.6.b. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo característicos de la tercera semana de medición.

A.3. Coatzacoalcos

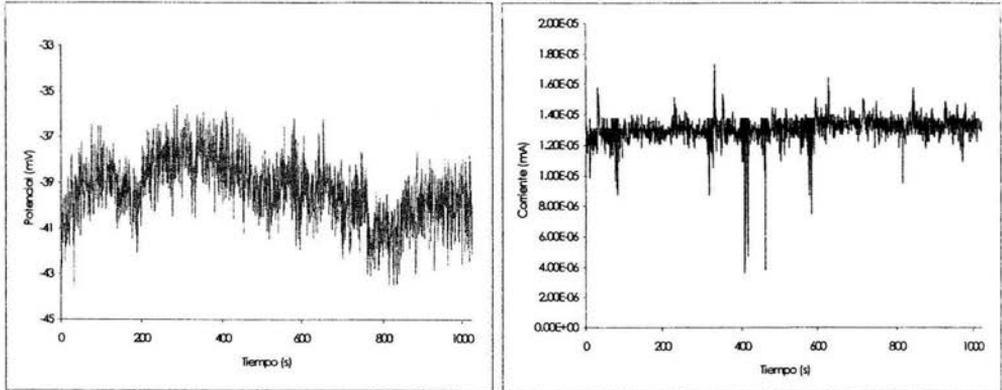


Fig.A.7.a. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo cuando la HR>80%.

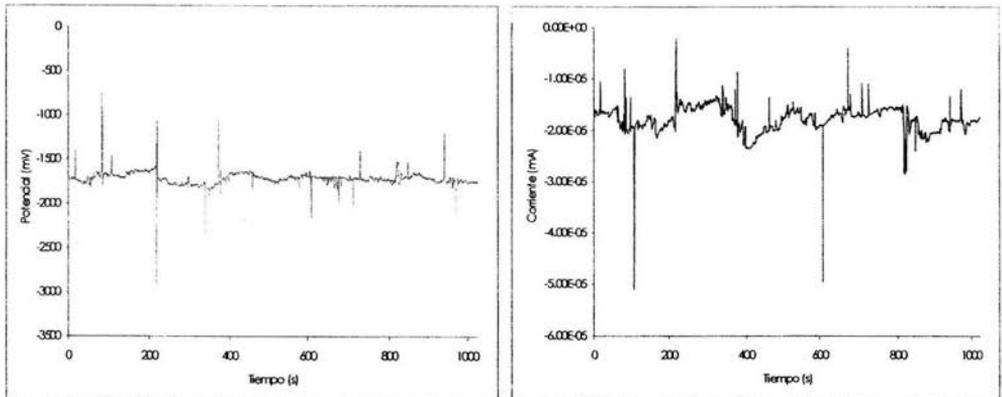


Fig.A.7.b. Gráficos potencial, corriente vs. Tiempo cuando la HR>80%.