



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS

“ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI
1018, MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN UNA
ATMÓSFERA DE ALTA HUMEDAD”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

I.Q.M. OSCAR GARCÍA RODRÍGUEZ

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
FACULTAD DE QUIMICA

COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ REYES GASGA.
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO.
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D.F.

OCTUBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS

A mi esposa.

Verónica, a quien agradezco su comprensión y compañía a través de este cúmulo de sensaciones que conforman la vida.

A mi amada hija Tessa.

Quien me ha convertido en su mejor aprendiz.

A Cristina.

Por su fortaleza y apoyo cotidiano.

A mis Padres.

Que dentro de sus posibilidades me han apoyado para ser lo que soy ahora.

A mis hermanos.

Con quienes compartí algunos de los primeros años de mi vida.

A mis tutores.

Raquel García y Juan M. Friederich (†), quienes me han formado durante mi niñez.

A mis queridos amigos.

Todos ellos talentosos en sus disciplinas y en la vida: Abraham Pita Larrañaga, Francisco Cortés Ruíz Velasco, Alejandro Sánchez. Alvarado, Alfonso García Durán, Jorge Borja, Melisa Cedillo Tinoco, Marco Solares Pineda, Gustavo Santillan Salgado, Jesús Villa, Raúl Jonapa.

A mi director de tesis Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

A quien agradezco su asesoría, paciencia y disposición para escuchar mis opiniones durante el desarrollo de esta investigación, propiciando de esta forma el intercambio de ideas y puntos de vista.

A mis sinodales.

Gracias por sus comentarios, orientación y apoyo.

Dr. Juan Genescá Llongueras

Dr. José Trinidad Pérez Quiroz

Dr. Julio Alberto Juárez Islas.

Dr. José Gonzalo González Reyes.

Al Personal Técnico de la UNAM.

Que ha contribuido en el desarrollo de este trabajo, en especial a Pedro Mexía, Omar y Adriana, de Microscopía y Difracción de Rayos X.

Al Personal Académico y Administrativo de la UNAM.

Que con su trabajo de una forma profesional contribuyen día con día a la formación de Recursos Humanos en este país y en especial al Dr. Luis F. Del Castillo, por su apoyo y orientación como coordinador del posgrado para que pudiera consolidar esta meta.

A todos aquellos.

Que se han presentado en mi camino y han contribuido en mi desarrollo como persona.

Resumen

La corrosión atmosférica (asociada al **cambio climático**) es la causa más frecuente de la destrucción de los materiales que se encuentran expuestos al medio ambiente. Este tipo de corrosión puede ser un mecanismo de naturaleza electroquímica, donde el electrolito es una **capa de humedad** dependiente de la temperatura que se encuentra sobre la superficie del material cuyo espesor varía desde unos cuantos nanómetros hasta dimensiones que mojan perceptiblemente el material.

Esta investigación evalúa en el Acero AISI 1018 (ASTM: A510), la agresividad de una atmósfera con **alta humedad que permite la formación de un condensado de película delgada** sobre la superficie del material utilizando la técnica de Ruido Electroquímico, que por su naturaleza, permite detectar señales emitidas por el sistema que no se encuentra bajo ningún tipo de excitación externa. Las señales emitidas son registradas como pequeñas variaciones aleatorias de potencial y corriente en series de tiempo que proporcionan información de los procesos asociados a la formación y actividad de una película pasiva nanoestructurada conocida como **fase LAMM**. Los datos registrados son tratados en el dominio de tiempo para obtener la Resistencia de Ruido Electroquímico (R_n) y en el dominio de frecuencias para obtener la Resistencia de Ruido espectral a las frecuencias mas bajas (R_{sn}^0), utilizando la Transformación Rápida de Fourier (FFT) y las respectivas Densidades de los Poderes Espectrales (PSD). Se comparan las tendencias de las resistencias obtenidas.

Índice general

0.1. HIPOTESIS	3
0.2. OBJETIVOS	4
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Antecedentes de la Técnica de Ruido Electroquímico .	11
1.2. Características y Aplicación de la Técnica	12
1.2.1. Influencia de la Estructura Cristalina del Material	15
1.3. Métodos de Análisis de Datos	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.1. Caracterización Microestructural de la Muestra	27
2.2. Caracterización por Difracción de Rx	28
2.3. Caracterización Electroquímica	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. Microscopía Electrónica	35

3.2. Difracción de Rx	37
3.3. Ruido Electroquímico	38
3.3.1. Resultados de la Sesión Experimental "A"	40
3.3.2. Resistencia de Ruido e Impedancia de Ruido Es- pectral	50
4. CONCLUSIONES	61
A. Resultados Experimentos B y C	63

0.1. HIPOTESIS

- Los cambios que se presentan en los valores de las resistencias que provienen de las señales de ruido, pueden ser ocasionados por espesores crecientes de la película de humedad conforme esta permita el acceso de oxígeno.
- El oxígeno propicia mayor desorden estático permitiendo la formación y crecimiento de una película pasiva denominada fase LAMM.
- La Técnica de Ruido Electroquímico aporta información sobre los procesos que ocurren en la formación y crecimiento de la película pasiva denominada fase LAMM, en la intercara metal-electrolito mediante la evaluación de los valores de las resistencias obtenidas.

0.2. OBJETIVOS

- Evaluar la agresividad de una atmósfera en condiciones de alta humedad que propicia la condensación de una película delgada de humedad sobre la superficie del Acero 1018 mediante la Técnica de Ruido Electroquímico.
- Utilizar la Técnica de Ruido Electroquímico para identificar cambios en el comportamiento de los materiales en ambientes específicos mediante la evaluación de los valores de Resistencia en el dominio de tiempo (Resistencia de Ruido, (R_n)) y en el dominio de frecuencias (Resistencia Espectral de Ruido, (R_{sn}^0))
- Evaluar los valores de las Resistencias de ruido obtenidas del acero comercial, respecto a dos orientación físicas preferenciales y dos frecuencias de muestreo diferentes.
- Proponer un modelo que permita explicar el origen de los valores de las resistencias de ruido electroquímico provenientes de las señales estocásticas de ruido en potencial y corriente.

Este trabajo está organizado en cuatro capítulos además de los anexos. En el capítulo uno titulado Introducción, se encuentran los antecedentes que dieron origen a la técnica de ruido electroquímico, sus características principales, alcances y los métodos de análisis de datos. En el capítulo dos se presenta el desarrollo experimental, comenzando con la preparación de la muestra para su caracterización por microscopía electrónica de barrido, por difracción de Rayos "X" y de forma electroquímica.

En el capítulo tres se elabora un tratamiento de datos para presentar los resultados experimentales y se dan comentarios respecto a los mismos. Finalmente en el capítulo cuatro se expresan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El medio ambiente químico natural es la atmósfera, entre las variables principales que la constituyen aparte de las partículas suspendidas extrañas denominadas contaminación que deterioran el paisaje como el dióxido de carbono, dióxido de azufre y en ocasiones los cloruros, está el **porcentaje de Humedad Relativa (%HR)** comprendida regularmente entre los 20 y 100% y la temperatura que por lo general se encuentra en un intervalo de -20°C a 60°C [1]. La humedad y la temperatura cambian de un sitio a otro dependiendo de la zona geográfica del planeta. En la ciudad de México existe un aumento de humedad como consecuencia de la presencia de precipitaciones pluviales con mayor frecuencia en Verano.

Se considera a la **corrosión atmosférica** como una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural (incluyendo sus contaminantes) y un material expuesto a la misma, por lo tanto, las características físicas más importantes de este tipo de corrosión son las variables involucradas en la atmósfera natural.

Los factores climáticos juegan un papel fundamental en la corrosión atmosférica; el parámetro tiempo de humectación (TDH), característico de la corrosión atmosférica húmeda [2] se determina¹ cuando la temperatura (T) es mayor a cero y la HR $\geq 80\%$, viéndose afectado por factores como la insolación, nubosidad, precipitación pluvial, viento, **posición y orientación del objeto**. Una estimación del tiempo de humectación calculado no necesariamente corresponde con el tiempo de humectación real ya que la humectación está influenciada también por la cantidad de **productos de corrosión**.

La corrosión atmosférica cuando es de naturaleza electroquímica, se caracteriza por la presencia de un proceso anódico y uno catódico. En el proceso anódico el metal se disuelve en el electrolito (**capa de humedad**) hasta la precipitación de un compuesto poco soluble (película pasiva), en el proceso catódico participa la reacción de reducción de oxígeno si el medio es alcalino.

¹Consultar Norma ISO 9223-9228

La humedad, por ser el origen del electrolito necesario para el proceso electroquímico, forma películas de espesores pequeños donde la corrosión prácticamente no se presenta debido a que la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil; a espesores de película crecientes, disminuye la resistencia de la capa del electrolito sobre la superficie metálica y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que pasa por un máximo disminuyendo después; en esta zona la reacción catódica es determinante del proceso de corrosión, el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión del oxígeno en la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

En la actualidad existe interés en el cambio climático y la corrosividad atmosférica puede ser una forma indirecta de medir estos cambios en el clima mediante el estudio de la degradación de los materiales expuestos al medio ambiente natural, en este sentido ya existen estudios previos sobre la corrosividad atmosférica.

Uno de estos estudios es conocido como Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (MICAT) integrado inicialmente por 14 países ibídem [1], con el objetivo principal de elaborar un mapa de corrosividad atmosférica para conocer la agresividad de las distintas atmósferas en función de las condiciones climáticas. Otro de los estudio consiste en la Aplicación de la Técnica de Ruido Electroquímico en Atmósferas Naturales [3], donde se enfatiza que las condiciones climáticas como la humedad, el tiempo de humectación y factores químicos como lo son los contaminantes son determinantes para que se lleve a cabo el proceso de corrosión atmosférica y las **propiedades del metal y del óxido formado son menos importantes** pero que de alguna forma interfieren en este tipo de corrosión. En contraste con otro de los estudios realizados [4] se enfatiza la importancia del **estudio de las heterogeneidades propias del metal y de intercara metal-electrolito** como punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones de potencial y corriente, los cuales están directamente relacionados con procesos de transferencia de carga, donde la disolución metálica (formación de la película pasiva) ocurre bajo diferentes cinéticas de transferencia dependiendo de las condiciones locales de la superficie.

De forma análoga los gradientes de concentración, temperatura y de transferencia de masa difusionales a través de las capas de los productos de corrosión contribuyen a la variación en la intercara de las **resistencias**.

En una investigación realizada por Dawson et al.[5] se menciona que las heterogeneidades del material dan lugar a una desequilibrada disolución del metal y es una de las fuentes más importante de ruido electroquímico dando lugar a fenómenos de **corrosión localizada** por tratarse de procesos electroquímicos estocásticos relacionados con la activación y repasivación local de la intercara del metal (capa pasiva)-electrolito.

1.1. Antecedentes de la Técnica de Ruido Electroquímico

Los primeros estudios acerca del Ruido Electroquímico (RE) fueron reportados por Iverson et al. [6] en el año 1968 y de forma alterna por Tyagai et al. [7]. Pero hasta el año de 1981, con el advenimiento de la era de la informática se retomaron aspectos prácticos cuyo propósito era medir el potencial entre el metal y un electrodo de referencia sin perturbar el sistema; este procedimiento fue llevado a cabo por Hladky et al. [8], cuyas principales limitaciones fueron la resolución de los equipos, la interferencia de factores de ruido externo y el tratamiento de los datos. Posteriormente se vio que el ruido en potencial y en corriente combinadas aportaban más información que de forma individual y diversos investigadores trabajaron con el método de medición de (RE) para obtener (R_n), esta técnica fue reportada en una patente obtenida por Eden et al. [9] y desde entonces han existido variantes en la técnica reportadas por otros investigadores.

1.2. Características y Aplicación de la Técnica

El término ruido electroquímico fue conocido para describir fluctuaciones espontáneas de potencial y de corriente identificados a través de pulsos de carga eléctrica constante a través del tiempo, Ibídem [3] las cuales poseen una determinada frecuencia de ocurrencia. Se caracteriza por que las señales emitidas por el sistema no están sujetas a ningún tipo de excitación externa, es decir, es una técnica que no perturba el sistema por que no se aplica ningún tipo de señal externa, por ello se convierte en una alternativa para el estudio de los procesos de corrosión.

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto una señal no estacionaria, es decir es un **proceso estocástico no determinístico**,² por ello se propone emplear un tipo de análisis estadístico para la interpretación de los resultados.

Una descripción importante sobre las características de la técnica y los procesos de generación de Ruido Electroquímico en diversos sistemas de corrosión, los métodos de análisis de datos y la interpretación de los mismos son descritos por Cottis et al. [10].

²En cuanto el sistema es definido es aproximadamente determinístico.

Particularmente U. Bertocci et al. [11] proponen un análisis teórico y experimental para medir la corrosión a partir de la Resistencia de Ruido Espectral (R_{sn}), mediante el registro de las variaciones de corriente fluyendo a través de dos electrodos idénticos acoplados y manteniéndolos al mismo potencial por medio de un amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Amperimeter (ZRA)).

Para fines prácticos, Eden et al. [12] mencionan que la técnica de Ruido Electroquímico puede emplearse en el **estudio de intercaras** utilizando equipos y sensores adecuados para la recolección de datos en aplicaciones específicas que nos permitan describir un sistema.

En el sentido de identificar los procesos de corrosión, para el análisis de los datos se debe considerar la naturaleza estocástica de las señales de ruido electroquímico, por este motivo como ya se ha mencionado, un análisis estadístico es una forma adecuada de tratamiento de datos y si estos se aproximan a una distribución normal, se esta hablando de una corrosión de tipo generalizada, en cambio, si los datos se aproximan a una distribución tipo Poisson, la corrosión será de tipo localizada.

En la mayoría de los casos, los datos de ruido electroquímico en el dominio del tiempo presentan una distribución estadística semi-poisson aproximándose a una distribución normal, debido a que las **señales de ruido en potencial y corriente** están relacionados con la **estructura cristalina** del material o mejor dicho a la distribución de defectos dentro de la estructura cristalina que conforma el material, tales como los sitios intersticiales y las vacancias, que de alguna forma ya están presentes en el material durante el proceso de fabricación y manufactura; por lo tanto las variaciones de ruido en corriente y en potencial registrados como señales de ruido electroquímicas se derivan de la estocástica disolución del material (formación de la película pasiva) ocasionadas en primera instancia por la presencia de sitios de diferente energía en la superficie relacionados con heterogeneidades propias del material.

1.2.1. Influencia de la Estructura Cristalina del Material

Uhlig et al. [13] reporta que en un medio corrosivo el potencial del Fierro cambia, de tal forma que comienza a disolverse y a un potencial suficientemente anódico se presenta la formación de una película de óxido que evita una disolución posterior denominada película pasiva. Este mecanismo sugiere que en el acero 1018 se iniciara la formación de la película pasiva, por lo tanto esta película formada es la que participa directamente en el fenómeno de la corrosión, con la presencia de átomos en los sitios con mayor actividad dentro de la red cristalina, manifestándose en forma de pulsos de corriente detectados como fluctuaciones más pronunciadas.

En este sentido, Toney et al. [14] han trabajado sobre la caracterización estructural de la película pasiva denominada fase LAMM, esta está constituida por cristales pequeños (aproximadamente de 5 nm) de magnetita ($2\text{Fe}_3\text{O}_4$) carente de cationes (Fe_5O_8) cuya estructura es tipo espinela invertida con una estequiometría $[B]^{tet}[AB]^{oct}\text{O}_4$, por que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} distribuidos sobre los sitios octaédricos.

Es importante mencionar que una celda unitaria con estructura tipo espinela normal, [15] pertenece al Grupo Espacial **Fd3m N0. 227** (tabla 1.1) estructura Cúbica Centrada en las Caras, contiene 32 aniones de oxígeno, 16 sitios octaédricos y 8 sitios tetraédricos, con una fórmula general $[A][B_2][O_4]$, donde los cationes M^{2+} ocupan los sitios tetraédricos [A], y los cationes M^{3+} ocupan los sitios octaédricos [B], de esta forma la distribución es: $[A]^{tet}[B_2]^{oct}O_4$ (fig. 1.1).

Hendry y Walker [16] basan sus estudios en los resultados reportados por Toney et. al, mencionando que la pasivación metálica es una protección del material al medio ambiente donde esta expuesto, mediante una película delgada de óxido de 3 a 5 nm. de espesor que se forma en la superficie del metal.

Sus resultados permiten comprender y modelar las bases de las propiedades de la película para la mejor comprensión del fenómeno de la corrosión, cambiando la concepción de la película pasiva amorfa por un modelo estructural de la película pasiva denominada fase LAMM, mejor caracterizada como **nanocristalina**.

La fase LAMM es una estructura con una gran cantidad de defectos, los factores de ocupación atómicos de los sitios octaédricos [A] cambian alrededor de $80 \pm 10\%$ y en los sitios tetraédricos [B] aproximadamente $66 \pm 10\%$, sus cationes ocupan $12 \pm 4\%$ de los sitios intersticiales octaédricos. En consecuencia, las variaciones de las longitudes de enlace causadas por las vacancias y los intersticios generan defectos planares y fallas de apilamiento ocasionando **desorden estático** y como la **Resistencia a la Corrosión de la película** es influenciada por las propiedades de transporte electrónico (resistencia óhmica) e iónica (resistencia difusional) en la fase LAMM, surge entonces una necesidad importante de comprender estos fenómenos.

En este aspecto Gabrielli et al. [17] propone que se presentan fenómenos de comportamiento estocástico (fluctuaciones que generan el ruido que provienen de fuentes elementales tipo Poisson) que ocasionan la existencia de una correlación entre las vacancias tetraédricas, octaédricas, la migración catiónica y los intersticios octaédricos a través de la **red cristalina** con fuerzas coulombicas y de transporte iónico, debido a que el crecimiento de la película de óxido está bajo efecto del campo eléctrico.

De acuerdo con las propuestas anteriores ante la presencia de un desorden dinámico en la estructura nanocristalina el **Ruido Electroquímico** podría ser una herramienta para medir la **actividad de la estructura de la fase LAMM**, evaluando los cambio en las magnitudes de las resistencias R_n y R_{sn}^0 en función del tiempo se pueden seguir las modificaciones en el comportamiento electroquímico del material.[18]

TABLA 1.1: Datos Cristalográficos, Estructura AB_2X_4

Átomo	Posición	Coordenadas
O	32 e	$(x,x,x); (-x,-x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}); (-x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2},-x);$ $(x+\frac{1}{2},-x,-x+\frac{1}{2}); (x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},-x+\frac{3}{4});$ $(-x+\frac{1}{4},-x+\frac{1}{4},-x+\frac{1}{4}); (x+\frac{1}{4},-x+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4});$ $(-x+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4})+ \text{Cúbico Centrado en las Caras}$
Fe(1)	8 a	$(0,0,0); (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}) + \text{Cúbico Centrado en las Caras}$
Fe(2)	16 d	$(\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}); (\frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8}); (\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}); (\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8})+ \text{Cúbico Centrado en las Caras}$

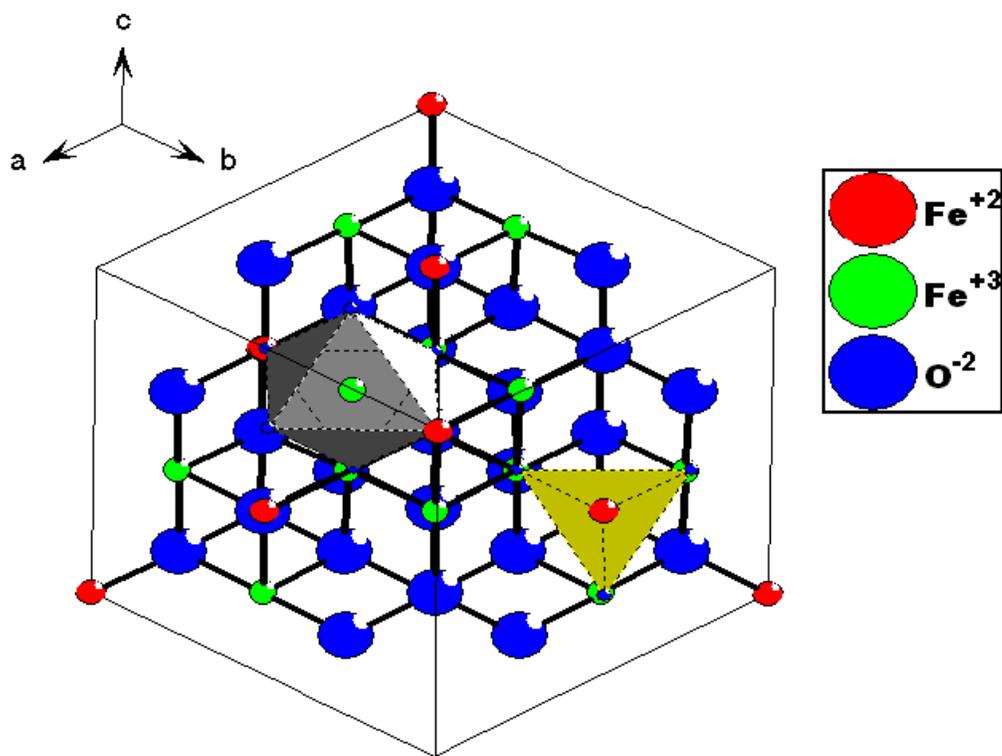


Figura 1.1: Estructura de la fase LMM tipo espinela en $\langle 111 \rangle$. Fe^{2+} , en los vértices, en las caras de la red cúbica y preferentemente en los sitios tetraédricos. Fe^{3+} , en sitios octaédricos, O^{2-} en las aristas de los poliedros.

1.3. Métodos de Análisis de Datos

Para validar los registros de Ruido Electroquímico, estos se deben de asociar con su respuesta a la corrosión mediante un adecuado tratamiento de datos. Diferentes técnicas han sido mostradas por Cottis, Eden y Montesperelli et al. [10, 12, 19] para analizar los datos de ruido electroquímico sobre sistemas de corrosión entre ellas estan:

1. Análisis preliminar en el dominio de tiempo.

Los registros de datos de ruido en corriente y en potencial son tratados para eliminar la tendencia de Corriente Directa D.C; [20, 21] debido a que estos registros son una combinación de ruido aleatorio y componente de tendencia D.C. La eliminación se lleva a cabo calculando el movimiento promedio y restándolos a los datos de tendencia D.C. Finalmente se realizan gráficas de ruido en potencial y el corriente en función del tiempo para realizar una inspección visual con el propósito de identificar tendencias de acuerdo a la magnitud de las fluctuaciones presentes.

2. Análisis Estadístico.

El cálculo de la desviación estándar de ruido en corriente (σ_i) y en potencial (σ_v) permite determinar diferencias en la intensidad de las señales de ruido electroquímico sobre grandes cantidades de datos por estar directamente relacionada con aplicaciones específica a través de los intervalos de tiempo empleados para su determinación [22]. La desviación estándar es sensible a las diferentes condiciones de corrosión en intervalos de tiempo, su valor será representativo a la presencia de sustancias que activen el proceso de corrosión o que la inhiban.

La relación de una estadística de las fluctuaciones de voltaje divididas por las mismas cantidades relativas a las fluctuaciones de corriente sobre un período de tiempo presentan dimensiones de resistencia, de esta forma se puede obtener un valor conocido como Resistencia de Ruido (R_n) calculado de acuerdo a la siguiente relación.

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (1.1)$$

De forma alterna, se puede utilizar otro parámetro para determinar el carácter estocástico de los datos obtenidos de las señales, conocido como Índice de localización (L.I.), [12, 23] definido como la relación de la desviación estándar (σ_i) y la raíz cuadrada promedio de la corriente (I_{rms}). [10]

$$I_{(rms)} = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{x=1}^n I_x\right)^2 + \frac{1}{n} \sum_{x=1}^n (I_x)^2} \quad (1.2)$$

$$L.I. = \frac{\sigma_i}{I_{(rms)}} \quad (1.3)$$

Cuando el L.I. tiene un valor próximo a 1, el proceso de corrosión es inestable, la tendencia de los datos es más estocástica y cercana a una distribución estadística tipo Poisson. Un proceso de corrosión más uniforme o generalizada muestra valores de L.I. típicamente del orden de 1×10^{-3} .

3. Análisis en el dominio de frecuencias.

Otra forma importante de extraer información contenida en las señales registradas de ruido en potencial y en corriente en el dominio de tiempo es un análisis en el dominio de frecuencias [24] debido a que estas señales también están compuestas por diferentes frecuencias. Es particularmente importante determinar cuáles frecuencias participan de forma más determinante en las señales registradas, por este motivo se recurre a la aplicación de la transformación rápida de Fourier (FFT) a los datos de ruido en potencial y en corriente que se encuentran en el dominio de tiempo, para obtener la Transformación Rápida de los datos de voltaje FFT_v y de corriente FFT_i . La magnitud de la relación de las transformaciones de Fourier (Ec. 1.4) es conocida como la Impedancia de Ruido Espectral o Resistencia Espectral de ruido ($R_{sn}(f)$). A partir de esta relación se pueden calcular las densidades de poder espectral (PSD) para de las señales del potencial ($PSD_v(f)$) y de la corriente ($PSD_i(f)$).

$$R_{sn}(f) = \left/ \frac{FFT_v}{FFT_i} \right/ = \left(\frac{PSD_v(f)}{PSD_i(f)} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

La relación de los poderes espectrales [25] de las señales en el límite de la frecuencia cero de la Impedancia es conocida como Resistencia espectral de Ruido (Ec. 1.5) a las frecuencias más bajas o Impedancia de Ruido Espectral (en el límite de la frecuencia cero)

$$R_{sn}^0 = \lim_{f \rightarrow 0} (R_{sn}(f)) \quad (1.5)$$

Ahora bien, la resistencia R_{sn}^0 es análoga a la resistencia R_n cuando los Poderes Espectrales de la Ec. 1.4 son delimitados a un intervalo de frecuencias bajas, (Ec. 1.6) dando lugar a una equivalencia con la resistencia a la polarización (R_p). $R_n \cong R_p$ cuando el modulo de la impedancia tiende a ser mínimo ($|Z| \rightarrow 0$) llevado al límite de corriente directa (D.C.).

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} = \left(\frac{\int_0^{\alpha+} PSD_v(f) df}{\int_0^{\alpha+} PSD_i(f) df} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Alternativamente se pueden obtener mas información utilizando el comportamiento de la pendiente espectral de ruido (S_{rsn}) que proviene de dividir entre dos las diferencias de las tendencias de las razones de cambio de los datos de las densidad de los poderes espectrales (ec. 1.7) de la corriente (S_I) y del potencial (S_V) [26], debido a que estas son sensibles a los cambios de las condiciones electroquímicas.

$$S_{rsn} = \frac{(S_V - S_I)}{2} \quad (1.7)$$

Para propósitos de interpretación se han identificado tres casos.

1. Valores de S_{rsn} iguales a cero corresponden a un proceso estocástico donde las fluctuaciones espontáneas están describiendo una distribución tipo Poisson.
2. Valores de S_{rsn} de -0.5 para procesos que se aproxíman a una distribución tipo Gaussiana.
3. Valores de S_{rsn} de -1, representan una distribución tipo Gaussiana.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El material bajo estudio es un Acero AISI 1018 con una composición de calidad standard (tabla 2.1) establecida en la norma ASTM A 108 [27].

Tabla 2.1: Composición Teórica Comercial del Acero AISI 1018

ELEMENTO	C	Mn	P	S
CANTIDAD [%]	0.15 - 0.20	0.6 - 0.90	0.04 max	0.05 max

El procedimiento experimental comienza con una caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (sección 2.1) para detectar impurezas en el material y de fases presentes (sección 2.2) utilizando Difracción de Rayos X (DRx).

Finalmente se realiza la caracterización electroquímica mediante la técnica de ruido electroquímico (sección 2.3).

2.1. Caracterización Microestructural de la Muestra

Tres muestras de acero 1018 fueron cortadas a dimensiones adecuadas para ser montadas en una resina termofijadora de baquelita. Las muestras fueron pulidas sobre una serie de hojas de esmeril hasta llegar a la granulometría 600 (pulido intermedio), se procede a un pulido fino utilizando un paño especial con partículas abrasivas de alúmina hasta un acabado a espejo. Para el estudio y caracterización de la microestructura se utilizaron reactivos químicos propuestos en la literatura [28]. El reactivo denominado m3 es conocido como "Picral", este es una mezcla de Ácido Pírico ($C_6H_3N_3O_7$) y Etanol (C_2H_5OH), este reactivo es utilizado para caracterizar por microataque al hierro y a los aceros tratados térmicamente. El reactivo denominado "Nital" es una mezcla de Etanol (C_2H_5OH) o Metanol (CH_3OH) con Ácido Nítrico (HNO_3), es empleado comúnmente para caracterizar al hierro, al acero de bajo carbon, aceros aleados y hierro gris; donde las segregaciones se pueden distinguir a causa de un ataque desigual.

Dos de las tres muestras preparadas se microatacarón durante aproximadamente 20 segundos con los reactivos antes descritos, la tercera muestra se dejó como testigo. Finalmente tres muestras se trabajan en una sesión de microscopía de barrido a diferentes aumentos.

2.2. Caracterización por Difracción de Rx

Una muestra de acero 1018 es cortada y tratada desde un pulido intermedio con lija abasiva, hasta un pulido fino con un paño y un abrasivo especial de alúmina para su análisis por difracción de rayos X. El difractómetro utilizado fue un Bruker D8 Advance a temperatura ambiente con una longitud de onda de Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), las mediciones se efectuaron desde 10^0 a 100^0 , el paso de difractómetro fue de $2\theta = 0,017^0$ con un intervalo de tiempo de 0,9 segundos por punto, se obtiene el espectro de difracción que se muestra en los resultados.

2.3. Caracterización Electroquímica

Nueve placas de acero 1018 fueron cortadas a dimensiones específicas (figura 2.1) y desbastadas con lija de esmeril para construir el sensor que permita el registro de datos del sistema electroquímico en un ambiente húmedo que propicie la condensación de una película delgada sobre la superficie del acero [12, 29]. El arreglo y la distribución de las nueve placas se muestra en la figura 2.2 el término W, indica que se trata de un electrodo de trabajo. C, significa que es un contra-electrodo y E, es el electrodo de referencia. La figura 2.3 muestra arreglo del sensor utilizando como aislante placas de teflón entre las placas de acero. Las placas se sujetaron mediante un tornillo de plástico y antes de encapsular el sistema con una resina epóxica se soldaron los extremos de las placas a un cable aislado que se utiliza como medio de comunicación entre las placas de acero y la interfaz recolectora de datos del equipo de medición.

El sensor es introducido en una atmósfera controlada utilizando un desecador[4] (fig. 2.4) que contiene una solución sobresaturada de sulfato de potasio que ayuda a mantener un nivel de humedad relativa al 97% establecida bajo norma ASTM E 104-02 [30].

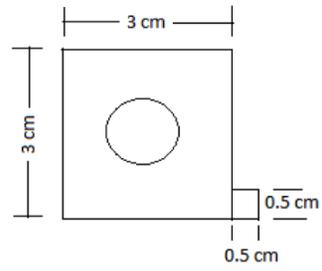


Figura 2.1: Dimensiones de las Placas de Acero

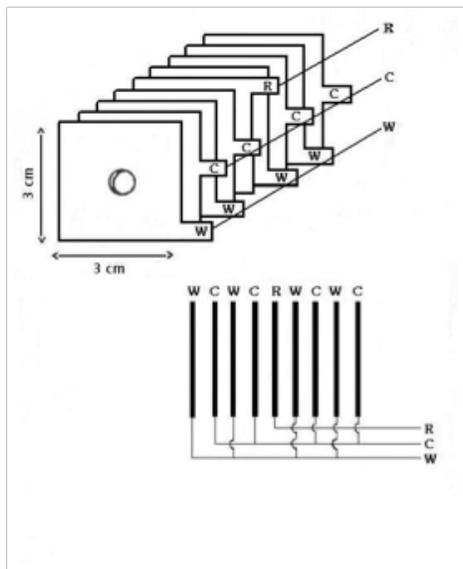


Figura 2.2: Configuración de las placas de acero

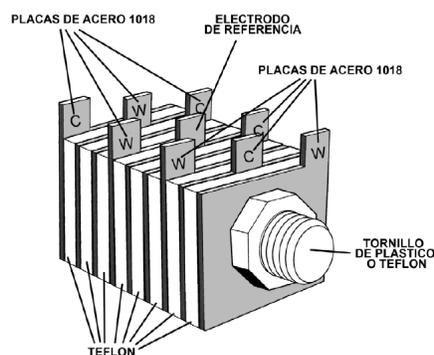


Figura 2.3: Configuración del sensor

La temperatura (alrededor de los 21⁰C) y la humedad al interior del desecador se verifican que se encuentren en el intervalo deseado conforme a la norma utilizando un Higrómetro de la marca Extech Instruments. El Equipo utilizado para el registro de los datos de ruido electroquímico es un Gill. de ACM Instruments Versión 5, que cuenta con una interfase para un registro simultáneo de ruido en potencial y corriente compuesto por un amperímetro de resistencia cero¹ Todo nuestro sistema se encuentra aislado para aminorar los efectos de fluctuaciones de ruido externas mediante una jaula de faraday.

¹El amperímetro de cero resistencia actúa para mantener los potenciales de los dos electrodos de trabajo al mismo potencial

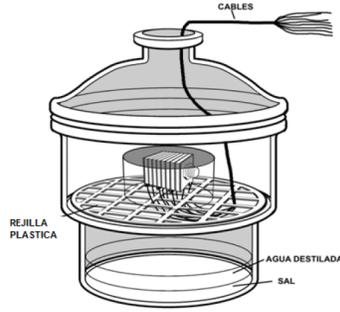


Figura 2.4: Sensor en atmósfera controlada

Las condiciones experimentales [26] se establecen con la frecuencia (f_s) y el tiempo (T) de muestreo que determinan la frecuencia máxima (Ec 2.1) y mínima (Ec 2.2) de medición.

$$f_{max} = \frac{1}{2(f_s)} \quad (2.1)$$

$$f_{min} = \frac{1}{T}. \quad (2.2)$$

El ancho de banda de medición de ruido esta determinada por:

$$\Delta f = f_{max} - f_{min} \quad (2.3)$$

Con estos parámetros se determinan las condiciones experimentales de medición. Se trabajan tres sesiones "A", "B" y "C" con 7 secuencias por sesión durante 3.5 horas, bajo diferentes condiciones en la adquisición de los datos de ruido electroquímico. Un resumen de las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 2.2. La principal característica de cada sesión de adquisición de datos, es la **posición del sensor** por que se considera que esta influye de forma determinante en los resultados².

Tabla 2.2: Resumen de las Condiciones Experimentales por Sesión

	SESION A	SESION B	SESION C
FRECUENCIA DE MUESTREO [Hz]	0.5	0.5	0.25
TIEMPO DE MUESTREO [Seg]	1024	1024	1024
ANCHO DE BANDA [Hz]	9.7×10^{-4} a 1	9.7×10^{-4} a 1	9.7×10^{-4} a 2
NUMERO DE REGISTROS	2048	2048	4096
POSICION DEL SENSOR	Abajo	Arriba	Abajo

²Se favorece el tiempo de humectación

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de las micrografías obtenidas por microscopía de barrido y el espectro de difracción de Rayos X. Finalmente se muestran gráficas que representan los resultados de la caracterización electroquímica utilizando un tratamiento de datos en el dominio de tiempo y de frecuencia de los registros obtenidos en Técnica de Ruido electroquímico.

3.1. Microscopía Electrónica

Para la caracterización microestructural, se consulta la referencia [31]. La figura 3.1, muestra una micrografía sin utilizar reactivos químicos para diferenciar fases presentes en el material, se observan algunos puntos oscuros (impurezas) la mayoría de los defectos muestran un tamaño de $2 \mu\text{m}$, otros se encuentran en un intervalo entre 6 y $10 \mu\text{m}$. La figura 3.2, muestra una microestructura con presencia de perlita (Ferrita + Cementita en las líneas oscuras) en matriz ferrítica con la presencia de segregaciones de carburo.

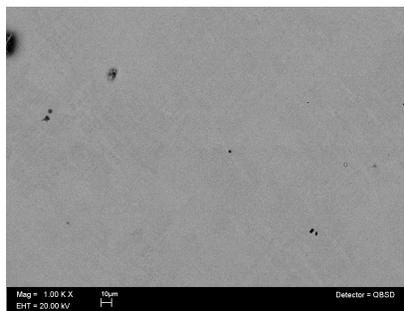


Figura 3.1: Acero AISI 1018, sin Ataque Químico, Amp. 1000x.

En la figura 3.3 se muestra una micrografía donde se ha utilizado como reactivo de ataque al Nital, siendo este utilizado como un reactivo de ataque común para aceros de baja aleación, nos revela presencia de carburo por encima de la fase ferrítica.

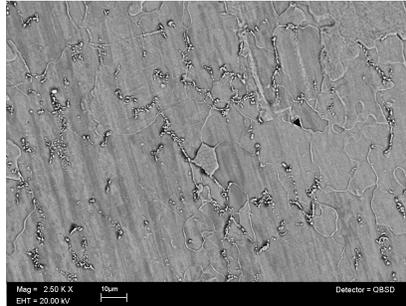


Figura 3.2: Acero AISI 1018, Atacada con Reactivo m3, Amp. 2500x



Figura 3.3: Acero AISI 1018, Atacada con Reactivo Nital, Amp. 10000x

3.2. Difracción de Rx

El espectro de difracción (fig. 3.4) corresponde a la ficha JCPDS 065 – 4899 hierro(α). La estructura cristalina pertenece al grupo espacial Im-3m cúbica centrada en el cuerpo.

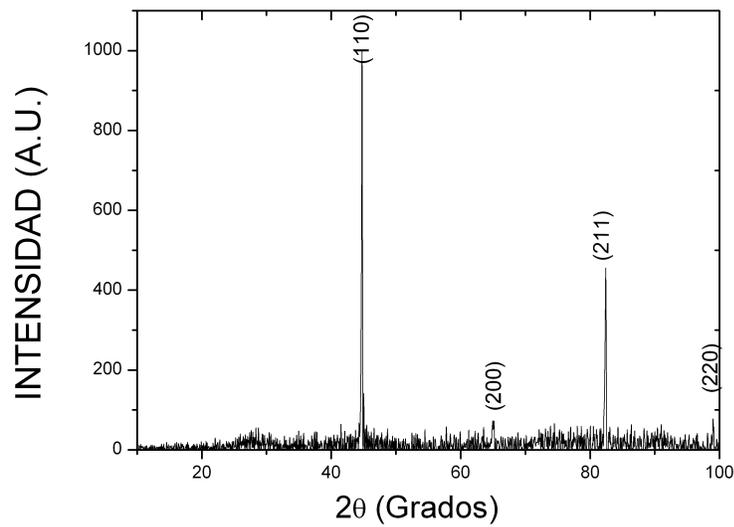


Figura 3.4: Espectro de difracción de Rx. del Acero AISI 1018

3.3. Ruido Electroquímico

Los registros de datos de ruido en corriente y en potencial obtenidos en cada una de las siete secuencia de las tres sesiones experimentales "A", "B" y "C", se trataron en el dominio de tiempo para eliminar la tendencia de corriente directa D.C., [20, 21]. Se obtiene la Resistencia de Ruido (R_n) a partir de la relación de las desviaciones estándar de los datos de ruido de la corriente (σ_i) y del potencial (σ_v).

Estos mismos datos se transforman al dominio de frecuencias utilizando la transformación rápida de Fourier (FFT) en corriente (FFT_I) y potencial (FFT_V) para obtener las Densidades del Poder Espectral de la corriente (PSD_I(f)) y potencial (PSD_V(f)). Se obtiene el valor de (S_{rsn}) dividiendo entre dos la diferencia de las pendientes de ruido espectral en corriente (S_I) y en potencial (S_V) con el propósito de identificar cambios y tendencias. Se relaciona los Poderes Espectrales de Corriente y Potencial para obtener la Impedancia de Ruido Espectral (R_{sn}) y se considera el valor promedio de los 10 valores de impedancia espectral a las frecuencias más bajas para obtener la resistencia de ruido espectral a bajas frecuencias. [26].

En la Sección 3.3.2. Se comparan las magnitudes y las tendencias de los valores de la resistencia de ruido (R_n) con la resistencia de ruido espectral a bajas frecuencias R_{sn}^0 (límite de la corriente D.C.) para todas las secuencias de las sesiones experimentales. De forma complementaria se representan los valores en forma gráfica del índice de localización para determinar el tipo de corrosión presente utilizando la desviación estándar del potencial dividido entre el valor promedio de la raíz cuadrada de la corriente.

3.3.1. Resultados de la Sesión Experimental "A"

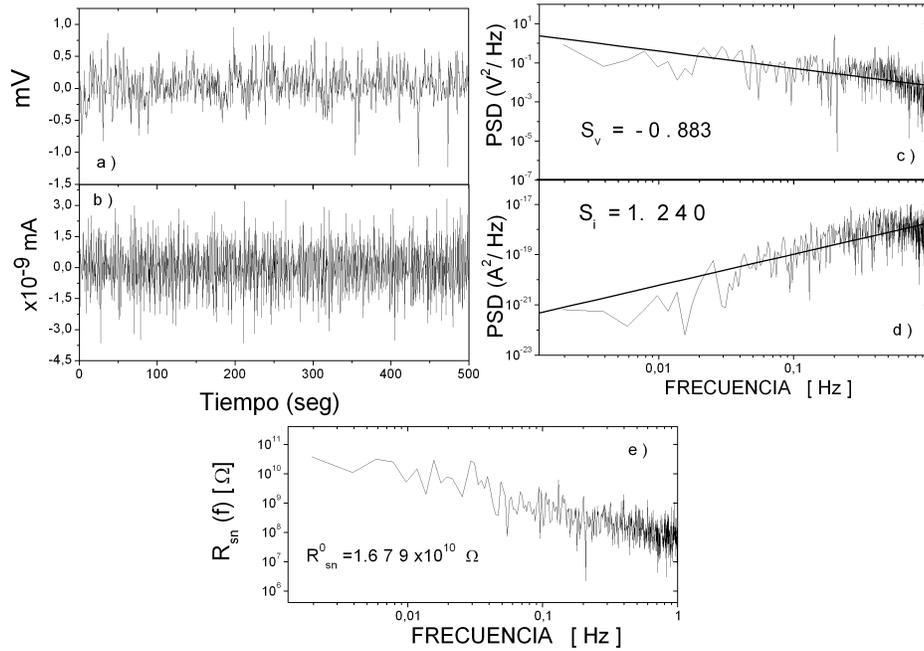


Figura 3.5: Resultados del Experimento A, Secuencia 1

En la figura 3.5 (a y b), se muestran gráficas que corresponden a los datos de ruido en potencial y en corriente en el dominio de tiempo para la secuencia 1 de la sesión experimental "A". Las fluctuaciones se encuentran en un intervalo de -1.25 a 1 mV para el potencial y entre -4×10^{-9} y 3×10^{-9} mA para la corriente.

En el dominio de frecuencias, (figura 3.5 c y d) se muestran gráficas que representan la densidad de poder espectral para la corriente ($\text{PSD}_I(f)$) y potencial ($\text{PSD}_V(f)$) en ellas se puede notar las magnitudes de las pendientes de ruido espectral para potencial ($S_V = -0.883$) y para la corriente ($S_I = 1.24$), el valor de la pendiente espectral de ruido ($S_{rsn} = -1.06$) indica que los datos representan una distribución tipo Gaussiana. En estos mismos gráficos, se observa que el poder de la señal disminuye en función de la frecuencia para el potencial, en cambio se presenta un aumento en el poder de la señal para la corriente en función de la frecuencia posiblemente por que la señal estocástica pretende alcanzar condiciones de estabilidad cuando las fluctuaciones son emitidas por el sistema desde la fase LAMM que actúa de forma que se minimiza el efecto de la fluctuación con una compensación en el potencial para alcanzar un nuevo estado de estabilidad, que se ve reflejado en los valores de la resistencia.

Cuando relacionamos los poderes espectrales obtenemos la resistencia de ruido espectral ($(R_{sn}(f))$), conocida también como impedancia de ruido espectral (figura 3.5, gráfica e). En ella se muestra la magnitud de la impedancia de ruido espectral a frecuencias bajas (R_{sn}^0), asociada a la impedancia de los electrodos [32].

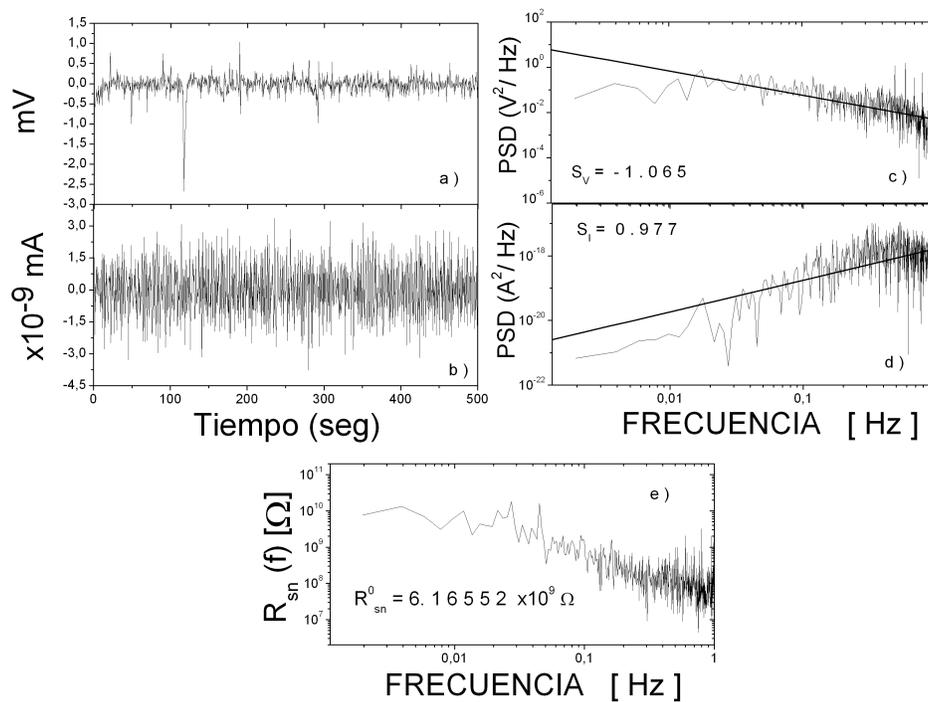


Figura 3.6: Resultados del Experimento A, Secuencia 2

En la secuencia 2 del experimento "A", figura 3.6; existen fluctuaciones que modifican el nivel de las señales de ruido en potencial (gráfica a) respecto a la secuencia anterior. El intervalo de los datos para el potencial se encuentra entre -2.75 y 1 mV. La magnitud de la pendiente espectral en potencial (S_V) aumenta (gráfica c) aproximadamente la mitad de lo que disminuye la pendiente espectral en corriente (S_I), esto ocasiona que la resistencia disminuya, por que la corriente compensa la variación del potencial en la fase LAMM.

En la secuencia 3, figura 3.7; la magnitud de las fluctuaciones para ruido en potencial (gráfica a), se encuentra entre -1.5 y 1 mV. La magnitud de S_V (gráfica 3.7 c) disminuye. Si el potencial disminuye, la resistencia R_{sn}^0 tiende a disminuir, pero en cambio, se presenta un ligero aumento en su valor debido a la gran disminución de potencial compensado por un gran aumento en la corriente (gráfica d) hasta un valor que es casi el doble en magnitud en las pendientes espectrales ($S_V = -0.58$, $S_I = 1.198$). $S_{rsn} = -0.89$, las señales tienden a ser más estocásticas.

La figura 3.8, nos presenta los datos de la secuencia 4, la magnitud de la pendiente espectral S_I (fig. 3.8 d) continúa siendo casi el doble de la magnitud de la pendiente espectral S_V (fig. 3.8 c), la pendiente espectral para el potencial varía tan solo una décima parte respecto a la magnitud de la pendiente espectral de la secuencia anterior, la variación de la pendiente espectral de la corriente permanece casi sin cambio. $S_{rsn} = -0.94$ indica una tendencia de datos Gaussianas.

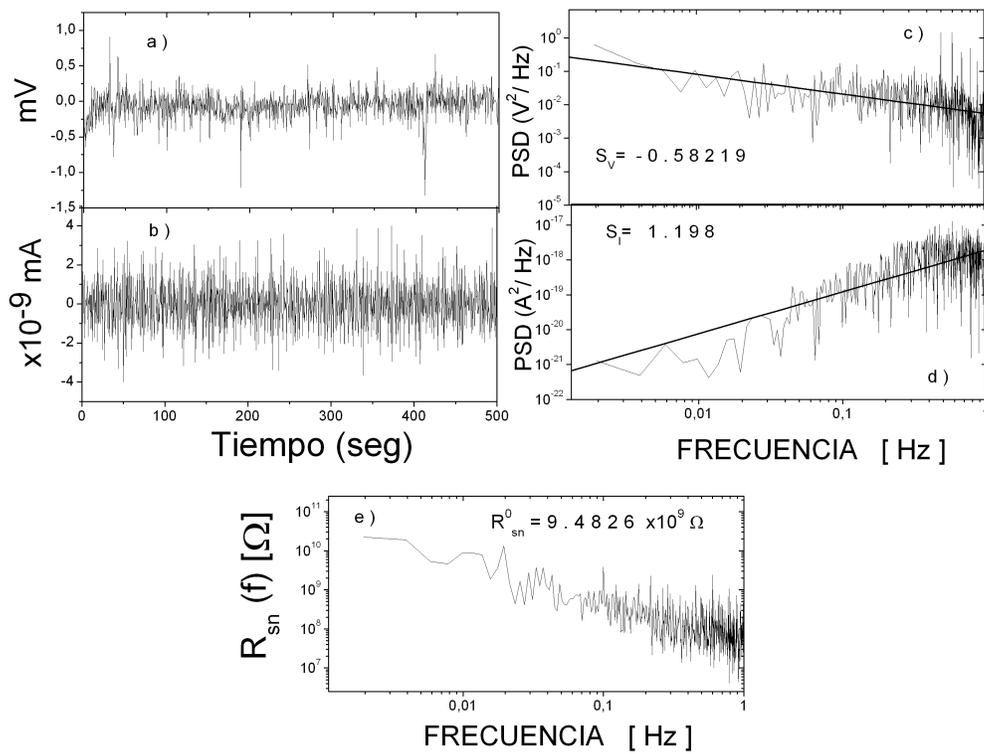


Figura 3.7: Resultados del Experimento A, Secuencia 3

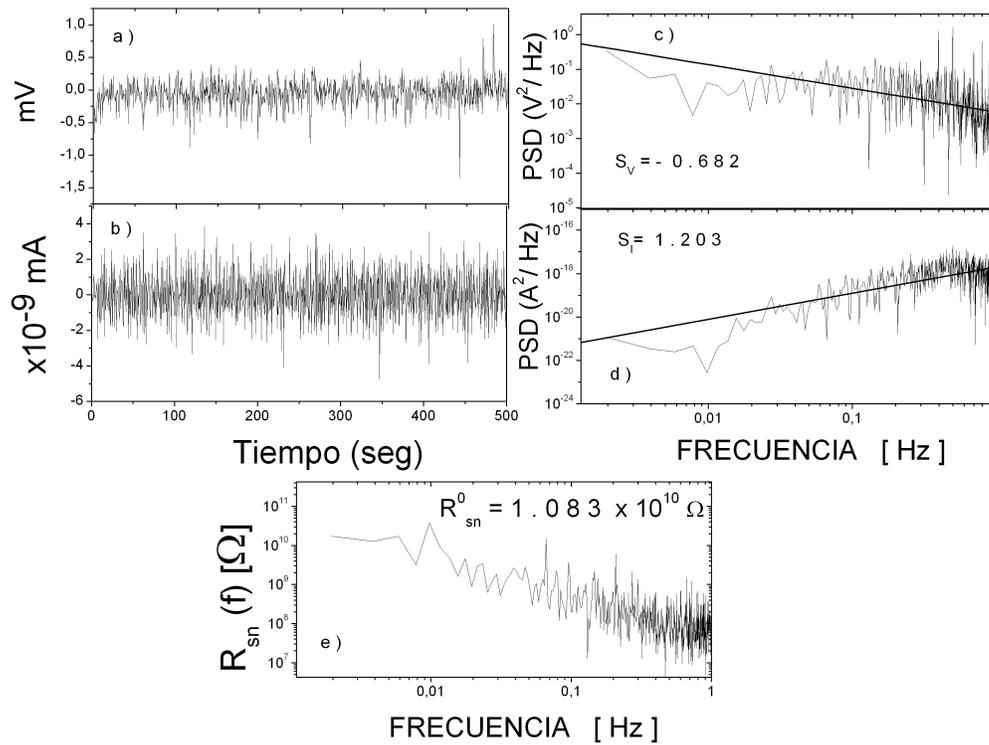


Figura 3.8: Resultados del Experimento A, Secuencia 4

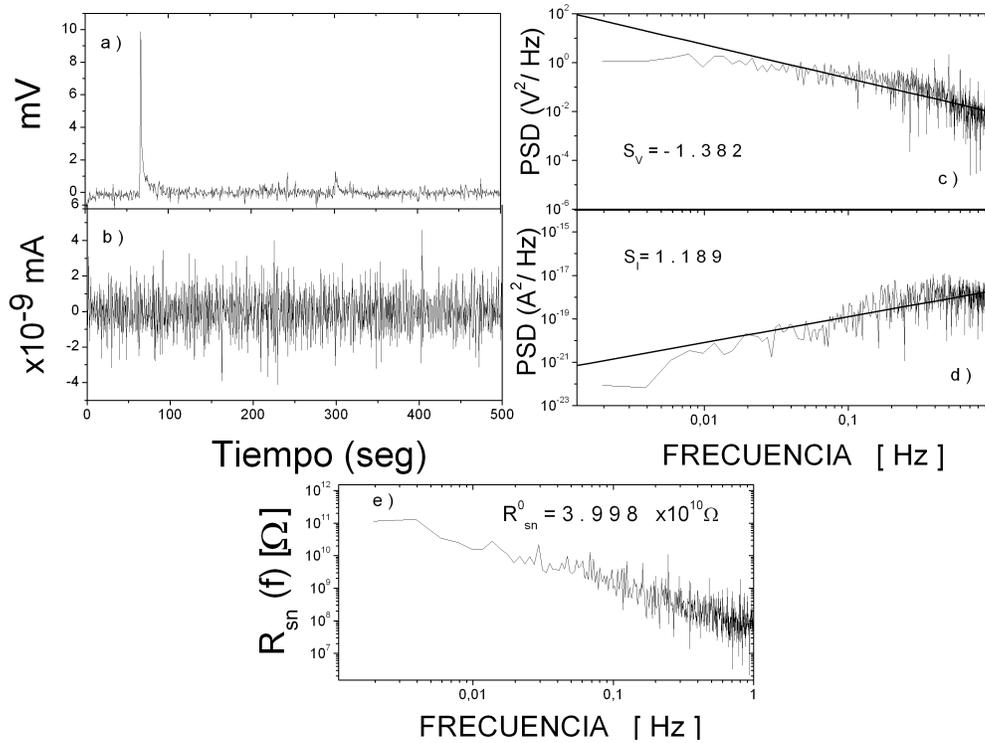


Figura 3.9: Resultados del Experimento A, Secuencia 5

En la figura 3.9 se presentan los resultados de la secuencia 5, donde se observan fluctuaciones de ruido en potencial (gráfico a) pronunciadas que llegan hasta los 10 mV; este aumento en la magnitud del potencial en el dominio del tiempo ocasiona que aumente la magnitud de la resistencia R_{sn}^0 , aunque la magnitud de pendiente espectral de la corriente no presenta un cambio significativo respecto a la secuencia anterior.

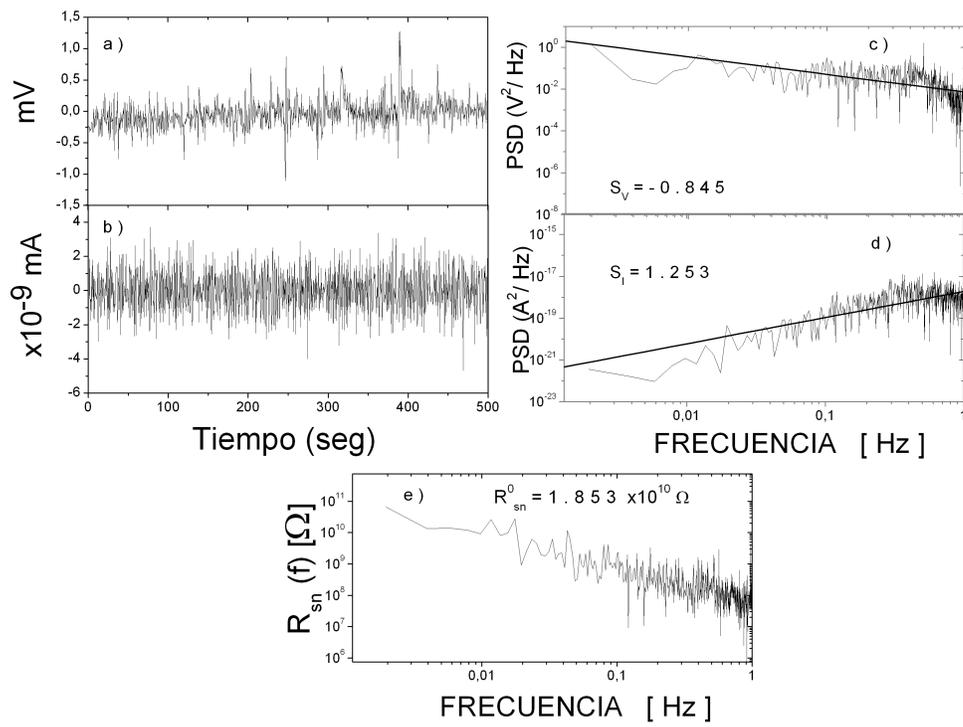


Figura 3.10: Resultados del Experimento A, Secuencia 6

En la secuencia 6 (figura 3.10) podemos notar que las fluctuaciones en el dominio de tiempo (gráficas a y b) tienen un nivel de magnitud similar a las obtenidas en la secuencia 1.

Esta similitud también se observa en las magnitudes de las pendientes espectrales (gráficos c y d). R_{sn}^0 muestra valores similares en ambas secuencias, pero la principal diferencia es que la fase LAMM ha evolucionado y presenta ya áreas de corrosión localizada con sitios activos en su red. S_V muestra un descenso en su magnitud a diferencia de S_I que no muestra un cambio considerable, R_{sn}^0 disminuye como consecuencia de la existencia de sitios más activos.

En la figura 3.11, se muestran los resultados de la secuencia 7, la magnitud de las fluctuaciones para el ruido en potencial oscila entre -2.5 y 2 mV. La pendiente de ruido espectral para el potencial (S_V) presenta un ascenso en su magnitud similar al descenso que presenta la pendiente de ruido espectral de la corriente (S_I), R_{sn}^0 aumenta.

Las gráficas de los resultados de las sesiones experimentales "B" y "C", para la corriente y el potencial en el dominio de tiempo y frecuencia, se muestran en el apéndice A, pero la comparación de las tendencias que representan su comportamiento electroquímico se muestra en la siguiente sección.

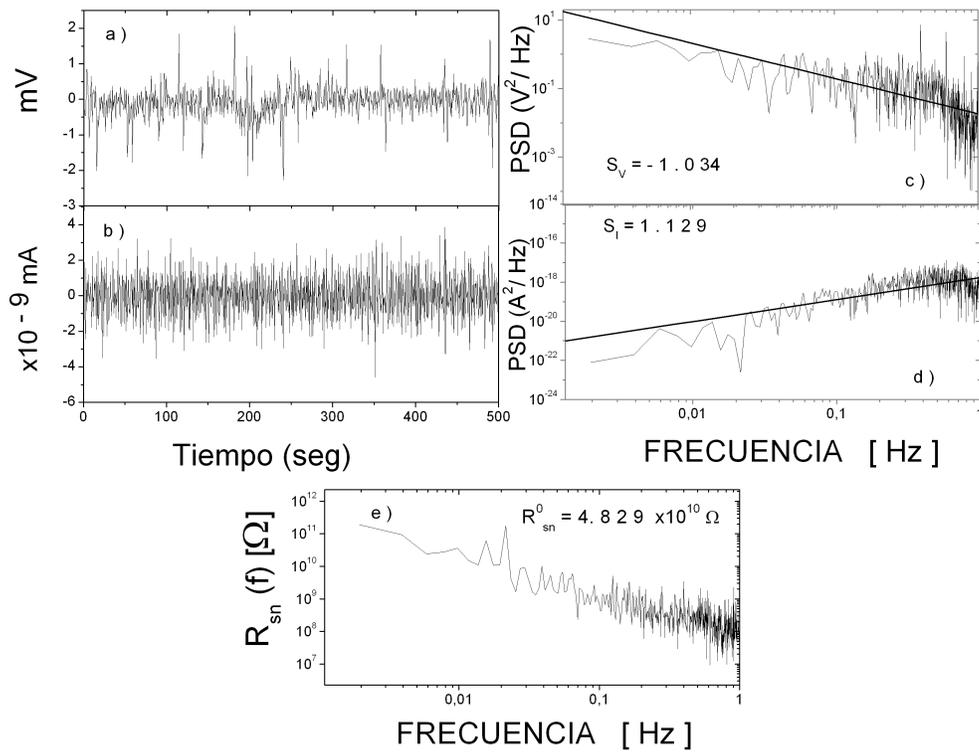


Figura 3.11: Resultados del Experimento A, Secuencia 7

3.3.2. Resistencia de Ruido e Impedancia de Ruido Espectral

En la figura 3.12 se muestran los resultados de la resistencia de ruido (R_n) y espectral de ruido a frecuencias bajas (R_{sn}^0) para las siete secuencias de la sesión experimental "A"; **la posición del sensor es hacia abajo**. En estos gráficos se pueden observar los mecanismos involucrados que generan las señales estocásticas en forma de datos de ruido que provienen de la actividad de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos de la fase LAMM cuando se genera como respuesta de la interacción de la capa de humedad con la superficie metálica; Se puede notar que un valor en la resistencia puede ser el resultado de una compensación entre el potencial y la corriente.

En el sistema variaciones muy ligeras de las magnitudes de las pendientes de ruido espectral en la corriente (aumento o disminución) y cambios notables en las magnitudes de las pendientes de ruido espectral en potencial presentan cambios significativos en los valores de la resistencia espectral como resultado de la condensación de humedad que genera una película de conductividad baja (con una gran resistencia óhmica) y a espesores crecientes de la película húmeda se pueden presentar mecanismos de control difusional como el acceso de oxígeno al material bajo estudio a través de la película de humedad.

La presencia de oxígeno es fundamental debido a que este elemento está ubicado en la estructura de la fase LAMM en las aristas de los poliedros que conforman los sitios tetraédricos y octaédricos y si los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} están en movimiento (transporte electrónico) en la espinela invertida provenientes de sitios anódicos del material, un desorden estático puede ser ocasionado por la difusión de oxígeno a través de la capa de humedad permitiendo la formación y crecimiento de la fase LAMM, siendo este mecanismo la fuente de las fluctuaciones estocásticas detectadas en señales de ruido.

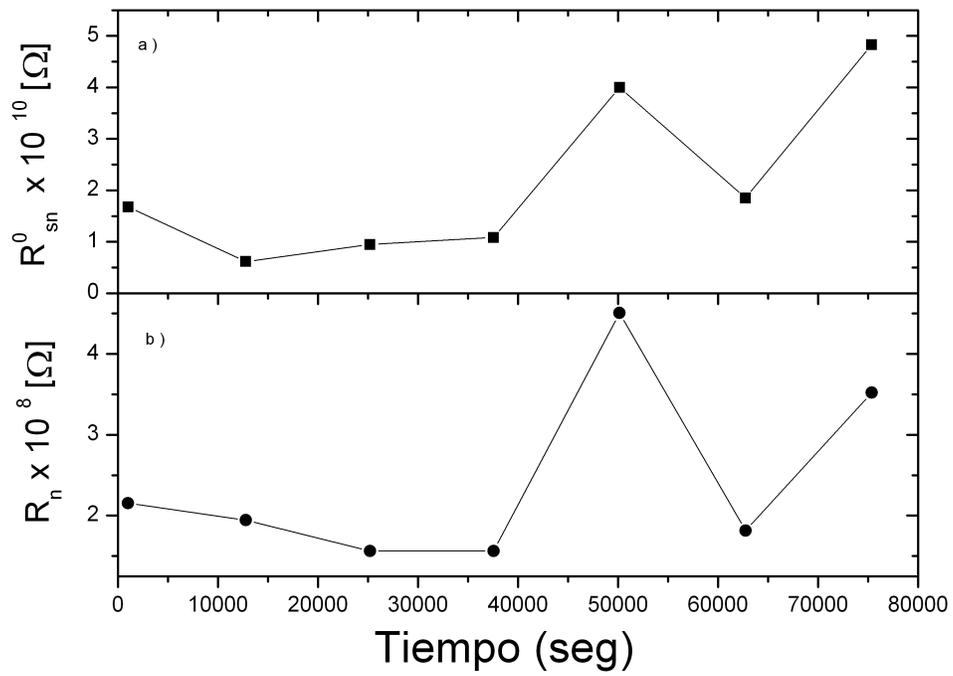


Figura 3.12: Experimento A: a) Impedancia de Ruido Espectral en el dominio de frecuencia y b) Resistencia de Ruido en el dominio de tiempo

En la figura 3.13 se muestra el comportamiento de la resistencia de ruido espectral a frecuencias bajas y de la resistencia de ruido en el dominio de tiempo para las 7 secuencias de las sesión experimental "B", con la **posición del sensor en el interior del sistema hacia arriba**. Esta posición permite mayor tiempo de contacto del material bajo estudio con la humedad del sistema y mejores condiciones para el crecimiento de la película.

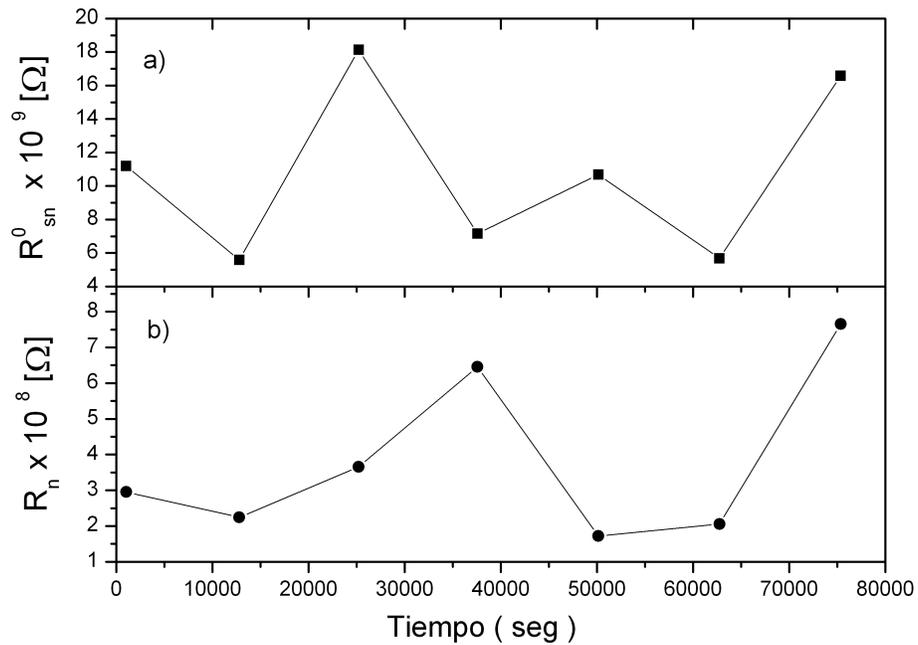


Figura 3.13: Experimento B: a) Impedancia de Ruido Espectral en el dominio de frecuencia y b) Resistencia de Ruido en el dominio de tiempo

En la figura 3.14, se muestran los valores de resistencia de ruido y Espectral de ruido a frecuencias bajas para las 7 secuencias de la sesión experimental "C", **el sensor se encuentra en la misma posición que en la sesión experimental "A"** (hacia abajo), pero se ha modificado la frecuencia de muestreo ($f_s = 0.25$ Hz). Existe una mejor correspondencia en los ordenes de magnitud entre R_n y R_{sn}^0 , esto tiene que ver con la dependencia de la frecuencia de la resistencia de ruido espectral, debido a que se modificó la frecuencia de muestreo. Los valores de las resistencias muestran las mismas tendencias que en la sesión experimental "A".

En este gráfico se puede apreciar que a partir de la secuencia 4 el nivel de fluctuación de potencial ocasionó un aumento de la resistencia, las pendientes de ruido espectral de corriente y potencial están en este punto muy cercanas en magnitud.

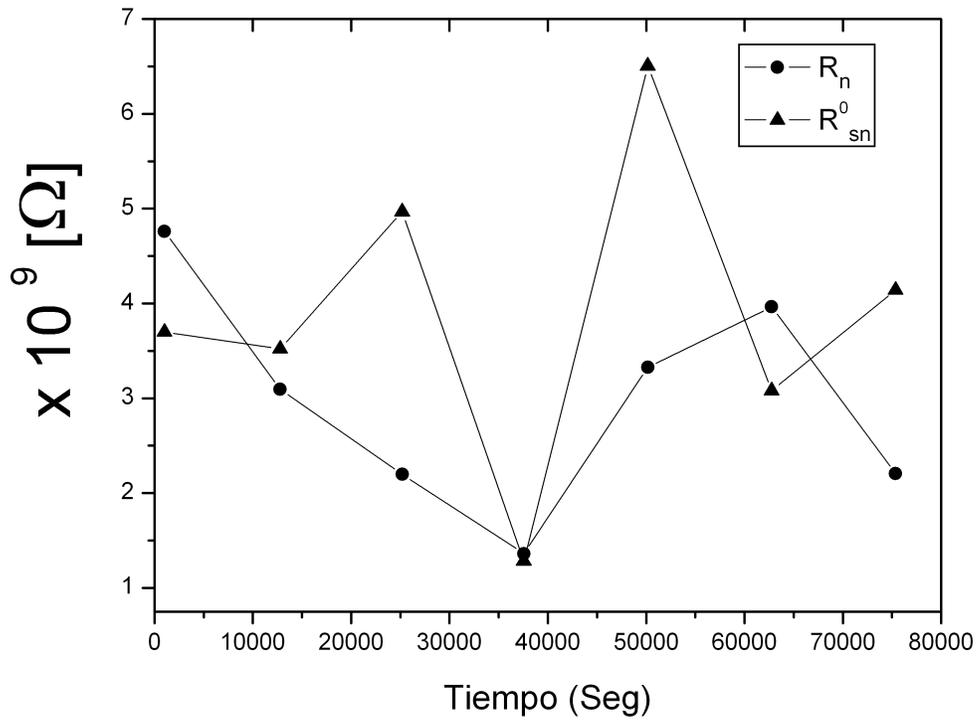


Figura 3.14: Experimento C: Impedancia de Ruido Espectral en el dominio de frecuencia y Resistencia de Ruido en el dominio de tiempo

En la figura 3.15 se representan las resistencias en el dominio de tiempo y de frecuencia de las secuencias de las sesiones experimentales "A", "B" y "C". En la sesión experimental "A", R_n disminuye lentamente en función del tiempo, lo que permite una formación lenta de la fase LAMM. Dado que la capa de humedad es delgada no hay control de acceso de oxígeno, sino control óhmico. Al formarse la capa pasiva hay un aumento en la R_n que con el tiempo disminuirá. En la sesión experimental "B", R_n disminuye con mayor velocidad que en la sesión "A", propiciando la formación de la película pasiva con mas prontitud, debido a que la posición de monitor permite mayor tiempo de humectación. En la sesión experimental "C" se presentan los mismos mecanismos que en el experimento "A", la diferencia es la frecuencia y tiempo de muestreo ocasionan que se aproximen los valores de las resistencias en un orden de magnitud.

Los cambios que se presentan en los valores de las resistencias son consistentes con el modelo que se propone de fase LAMM, donde la redistribución continua de los cationes en los sitios de la red cristalina de una **película nanoestructurada** formada en la intercara metal-medio corrosivo en condiciones de condensación de humedad emiten **señales de ruido** en forma de fluctuaciones que son captadas y registradas por el equipo de medición a través del sensor en forma de datos que describen mecanismos involucrados en un proceso de corrosión.

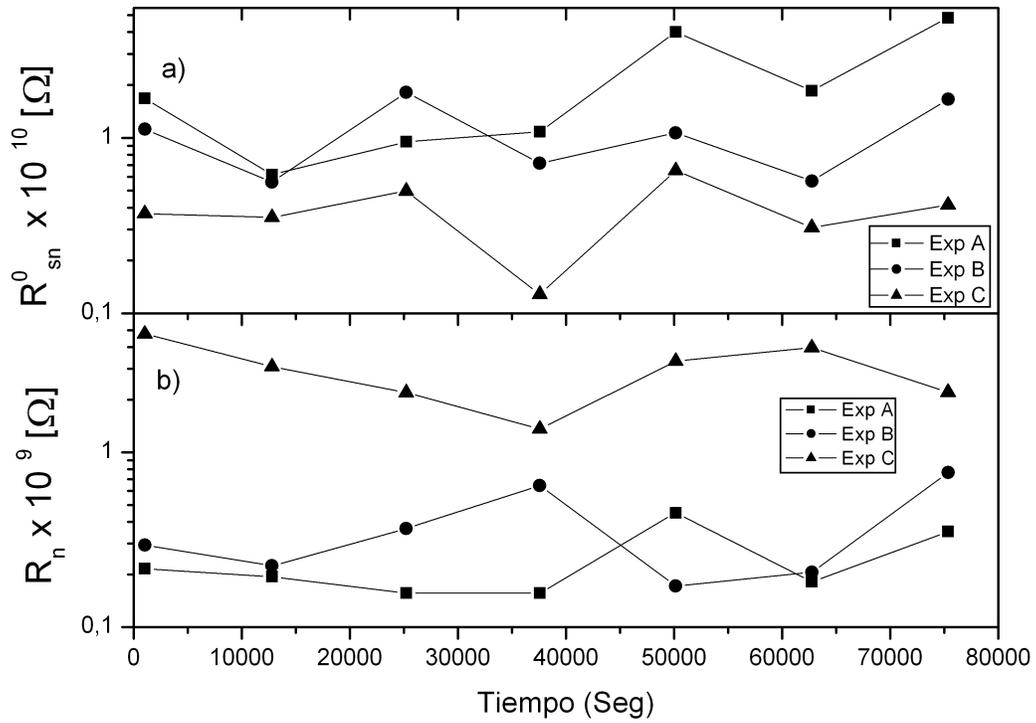


Figura 3.15: Experimentos A, B y C: a) Impedancia de Ruido Espectral en el dominio de frecuencia y b) Resistencia de Ruido en el dominio de tiempo

Con la finalidad de complementar nuestro análisis se muestra en la Tabla 3.1, los resultados obtenidos del Índice de Localización.

Tabla 3.1: Resumen de Índice de Localización

SESIÓN	A	B	C
SECUENCIA 1	5.59×10^{-2}	7.08×10^{-2}	9.92×10^{-2}
SECUENCIA 2	3.76×10^{-2}	5.83×10^{-2}	2.22×10^{-2}
SECUENCIA 3	5.71×10^{-2}	6.2×10^{-2}	2.33×10^{-1}
SECUENCIA 4	3.7×10^{-2}	1.01×10^{-1}	1.39×10^{-1}
SECUENCIA 5	6.15×10^{-2}	5.93×10^{-2}	1.54×10^{-1}
SECUENCIA 6	8.19×10^{-2}	1.42×10^{-1}	1.69×10^{-1}
SECUENCIA 7	7.25×10^{-2}	5.1×10^{-2}	1.51×10^{-1}

En la figura 3.16 se muestra una gráfica con las tendencias del índice de localización por sesión experimental, los valores están mas presentes en una región que se define como corrosión mixta.

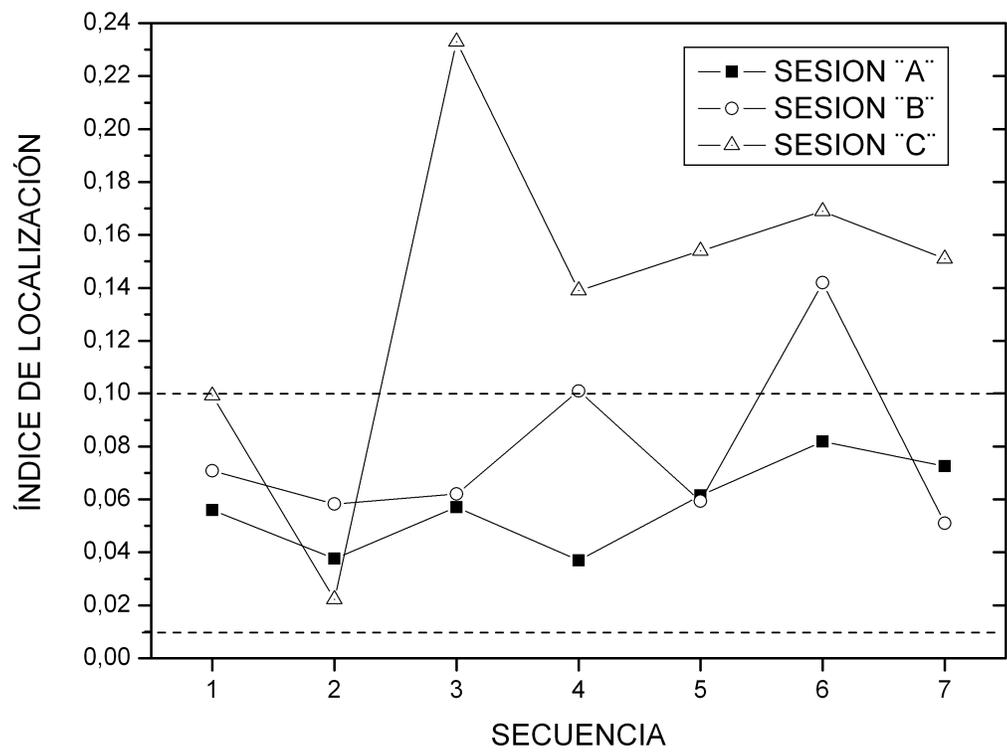


Figura 3.16: Tendencia del Índice de Localización

Capítulo 4

CONCLUSIONES

- R_{sn}^0 , no es consistente en ordenes de magnitud con R_n , pero sí coincide con la descripción de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión.
- Para una posición de sensor específica y condiciones atmosféricas iguales, la modificación de la frecuencia y tiempo de muestreo no influye en la descripción de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión
- La posición del sensor que determina el tiempo de humectación, influye en la difusión de oxígeno disuelto manifestándose en los valores de resistencia de ruido.

- La Resistencia de Ruido Electroquímico proporciona información sobre la formación y crecimiento de la fase LAMM, siendo posible detectar zonas de mayor o menor actividad en condiciones atmosféricas específicas
- El principio de Le Chatelier se manifiesta en los transitorios de ruido en potencial que se están modificando de tal forma que existe un reajuste en el valor de la resistencia conforme el flujo de ruido en corriente y los cambios en el espesor de la película de humedad.

Apéndice A

Resultados Experimentos B y C

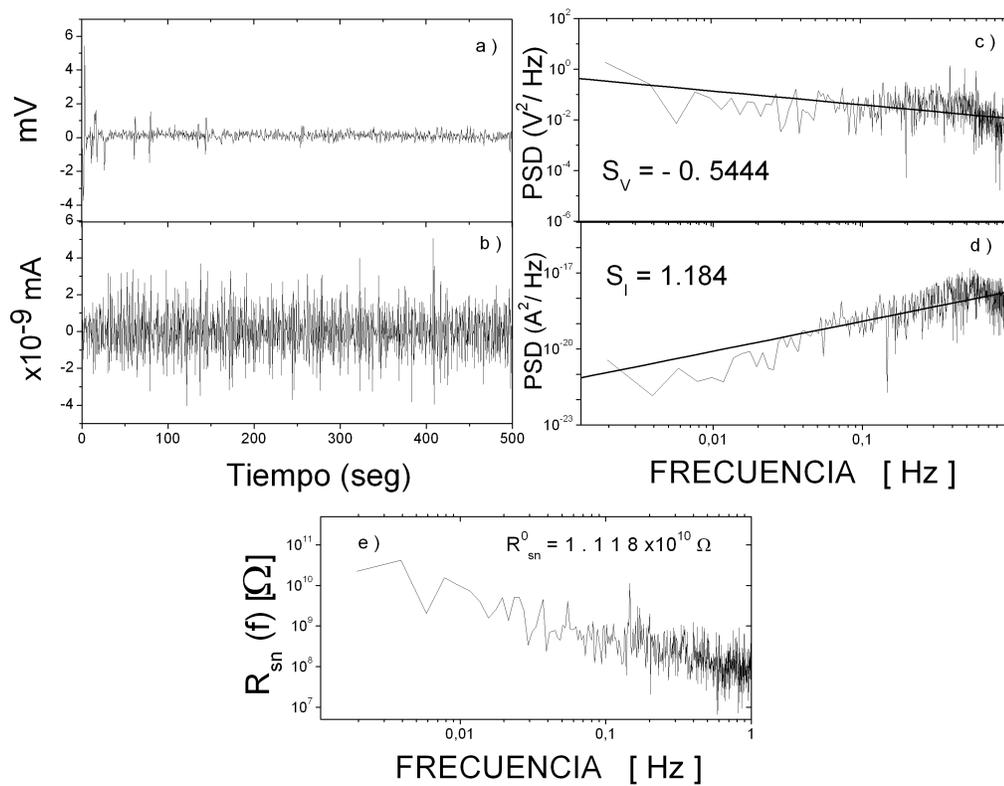


Figura A.1: Resultados del Experimento B, Secuencia 1

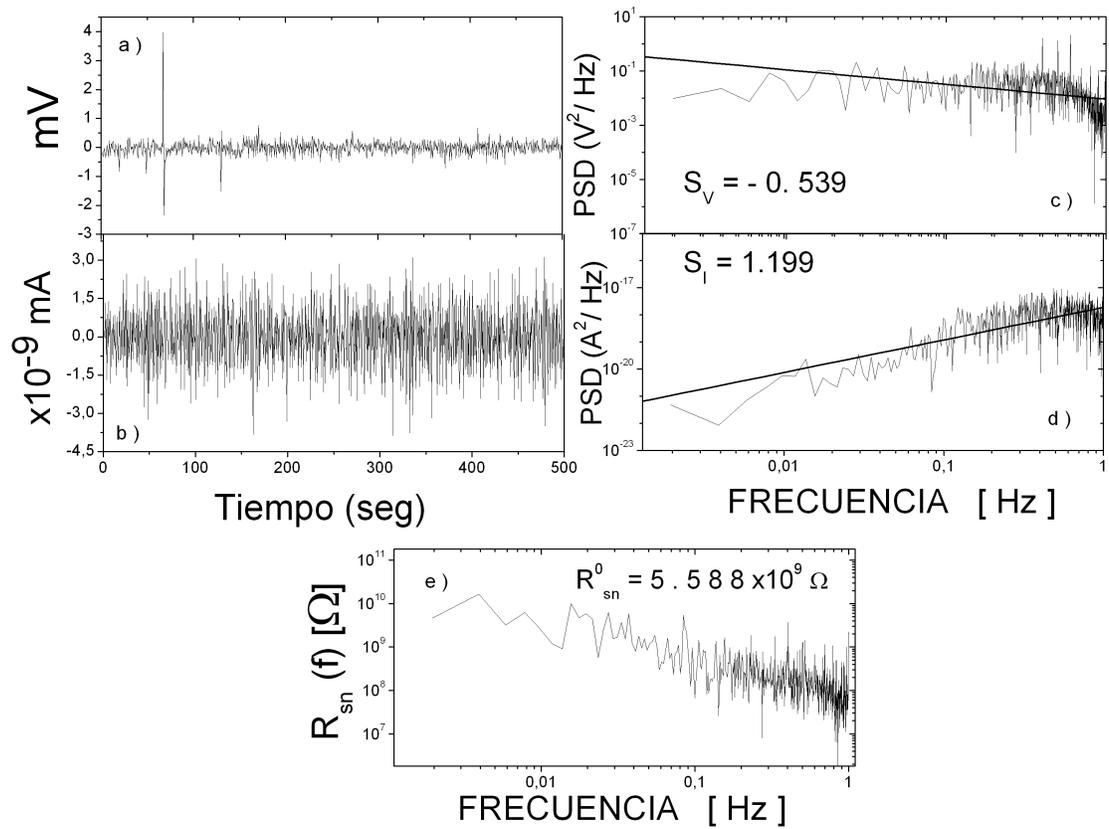


Figura A.2: Resultados del Experimento B, Secuencia 2

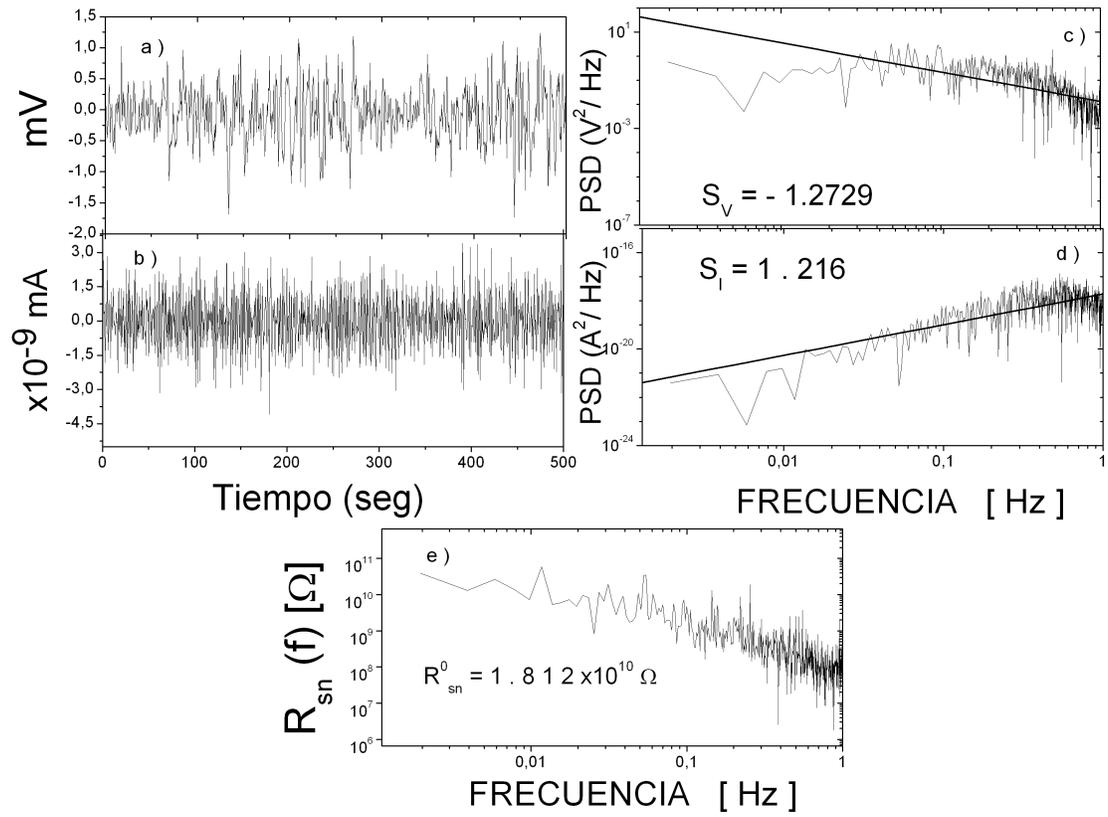


Figura A.3: Resultados del Experimento B, Secuencia 3

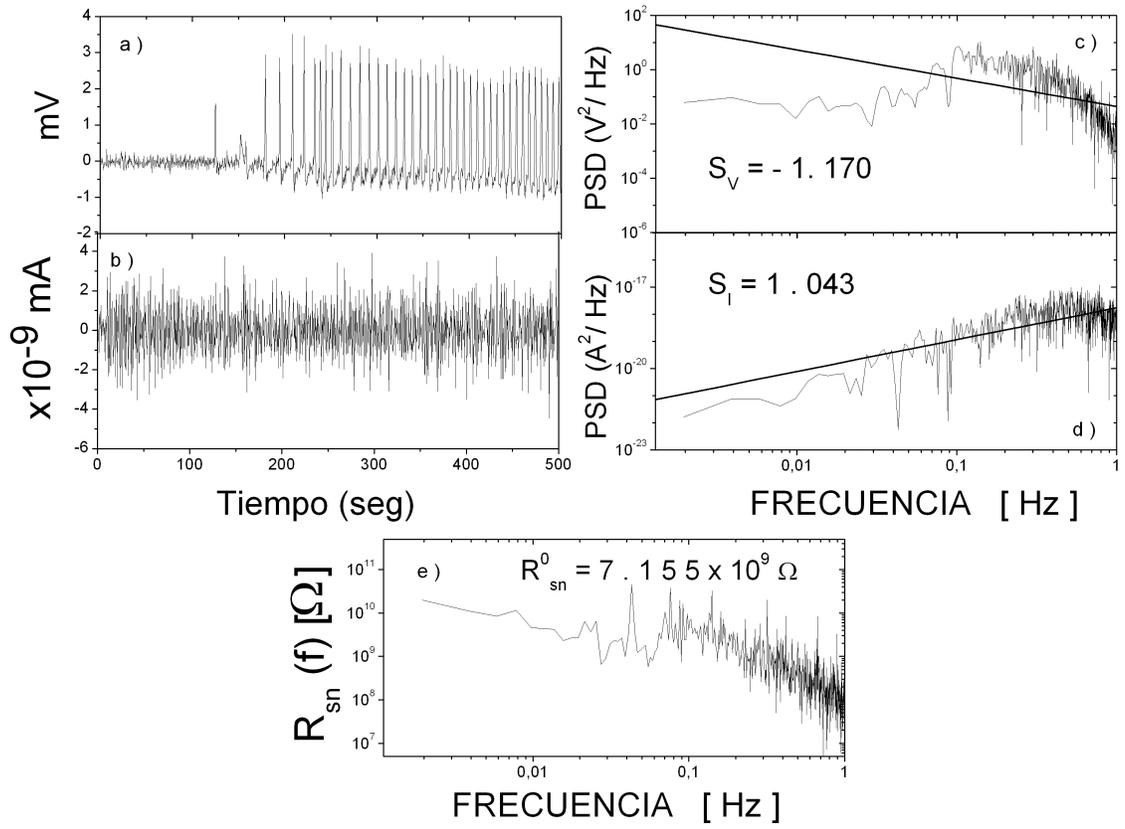


Figura A.4: Resultados del Experimento B, Secuencia 4

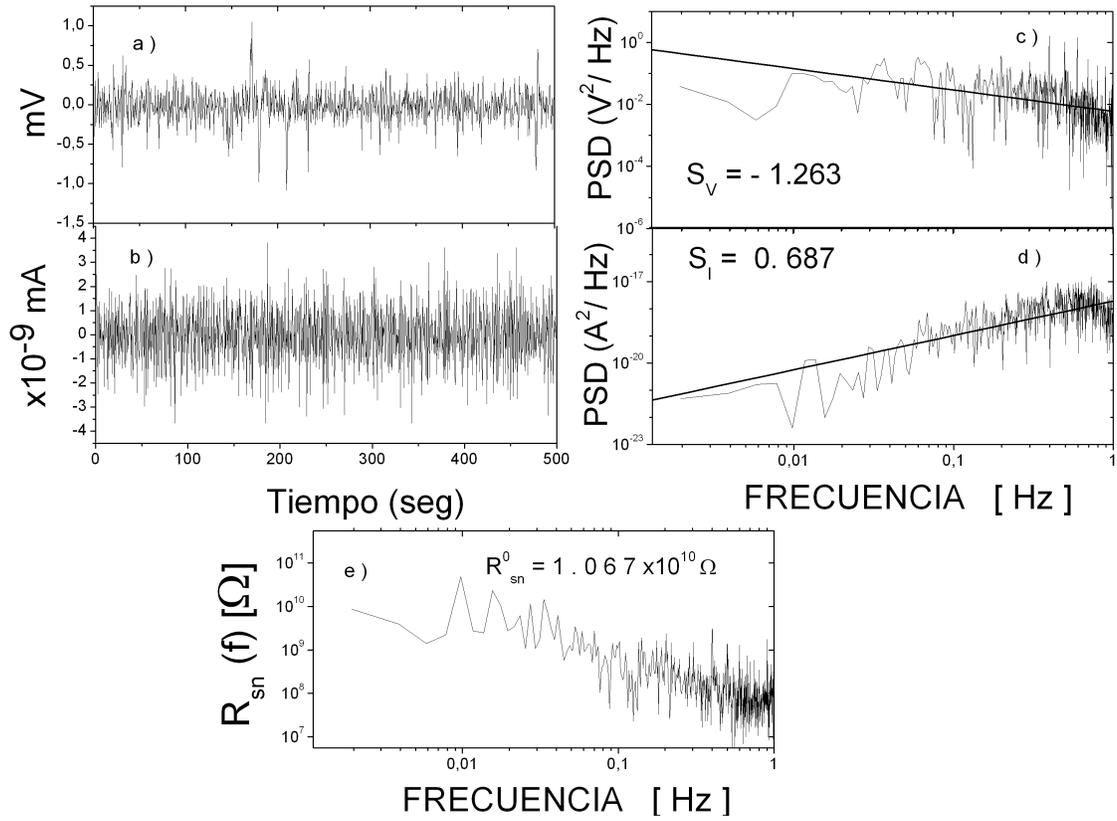


Figura A.5: Resultados del Experimento B, Secuencia 5

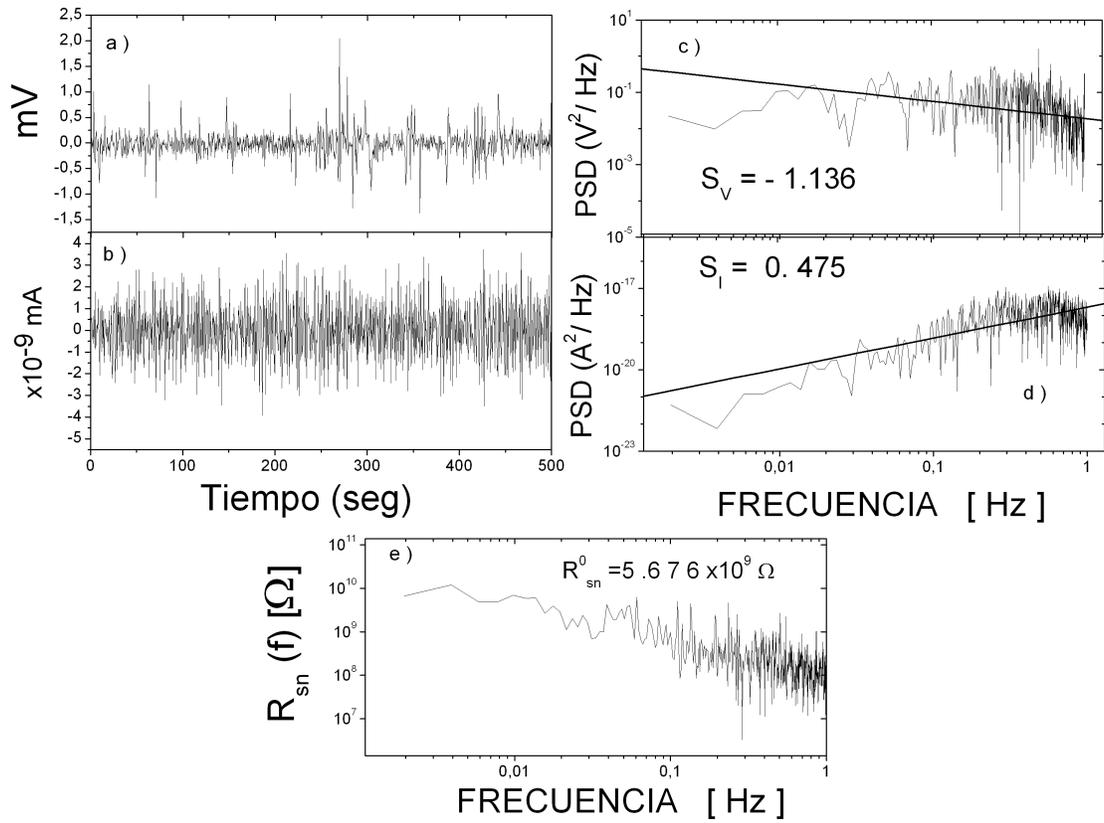


Figura A.6: Resultados del Experimento B, Secuencia 6

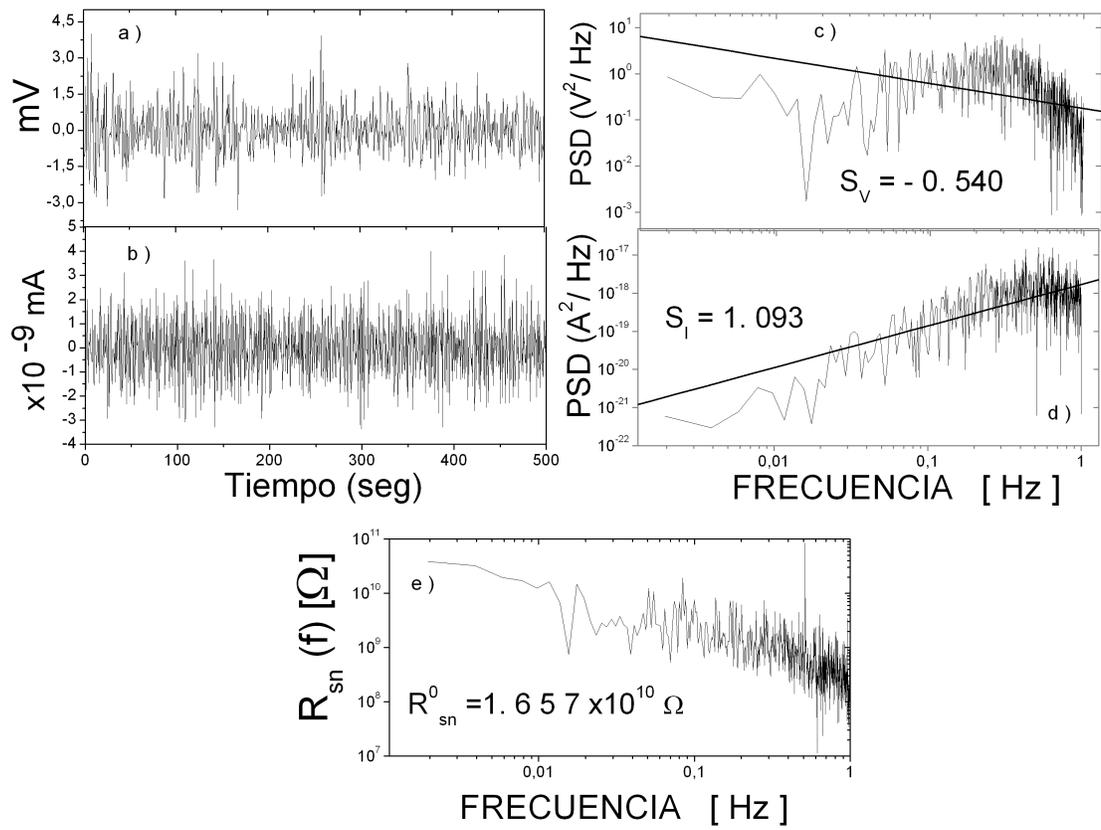


Figura A.7: Resultados del Experimento B, Secuencia 7

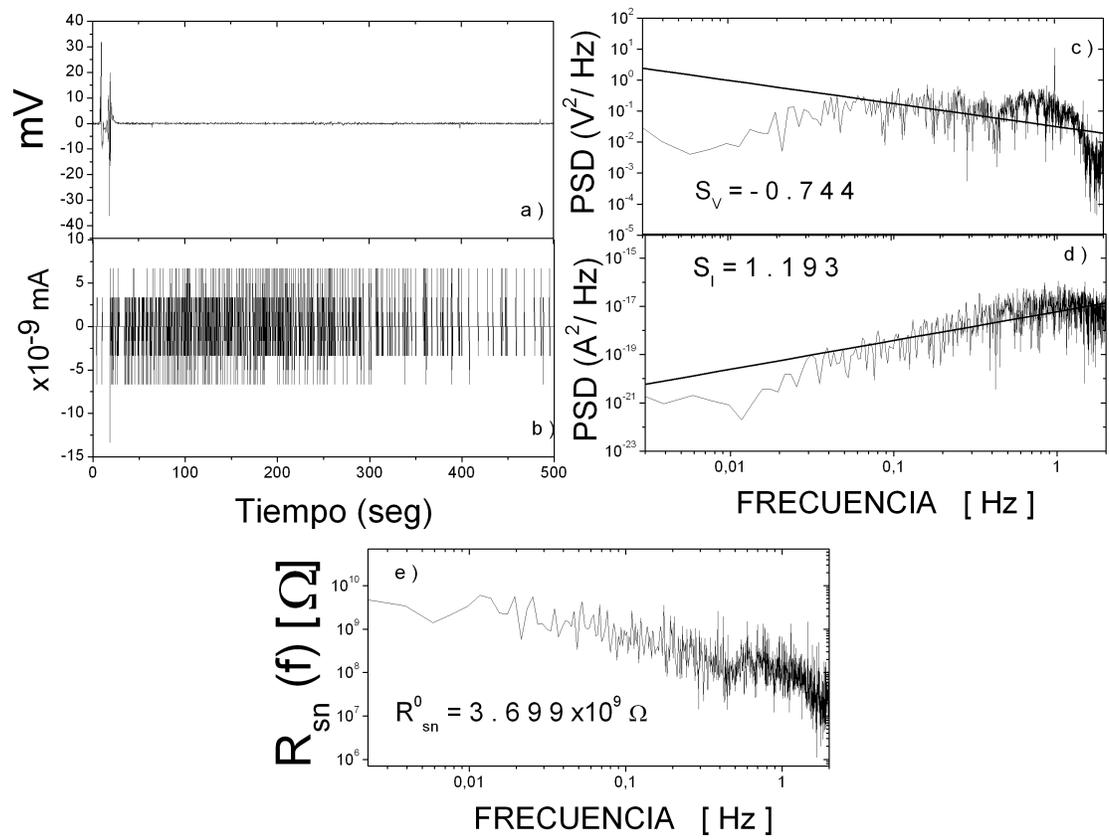


Figura A.8: Resultados del Experimento C, Secuencia 1

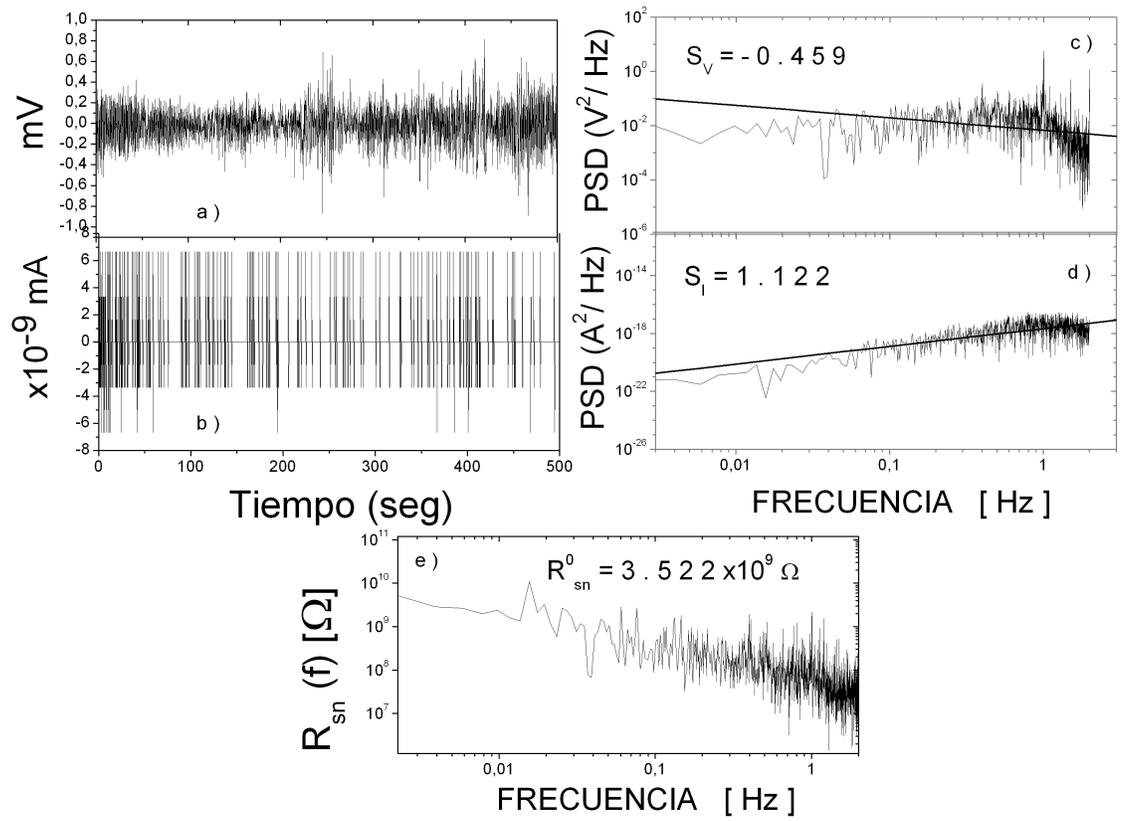


Figura A.9: Resultados del Experimento C, Secuencia 2

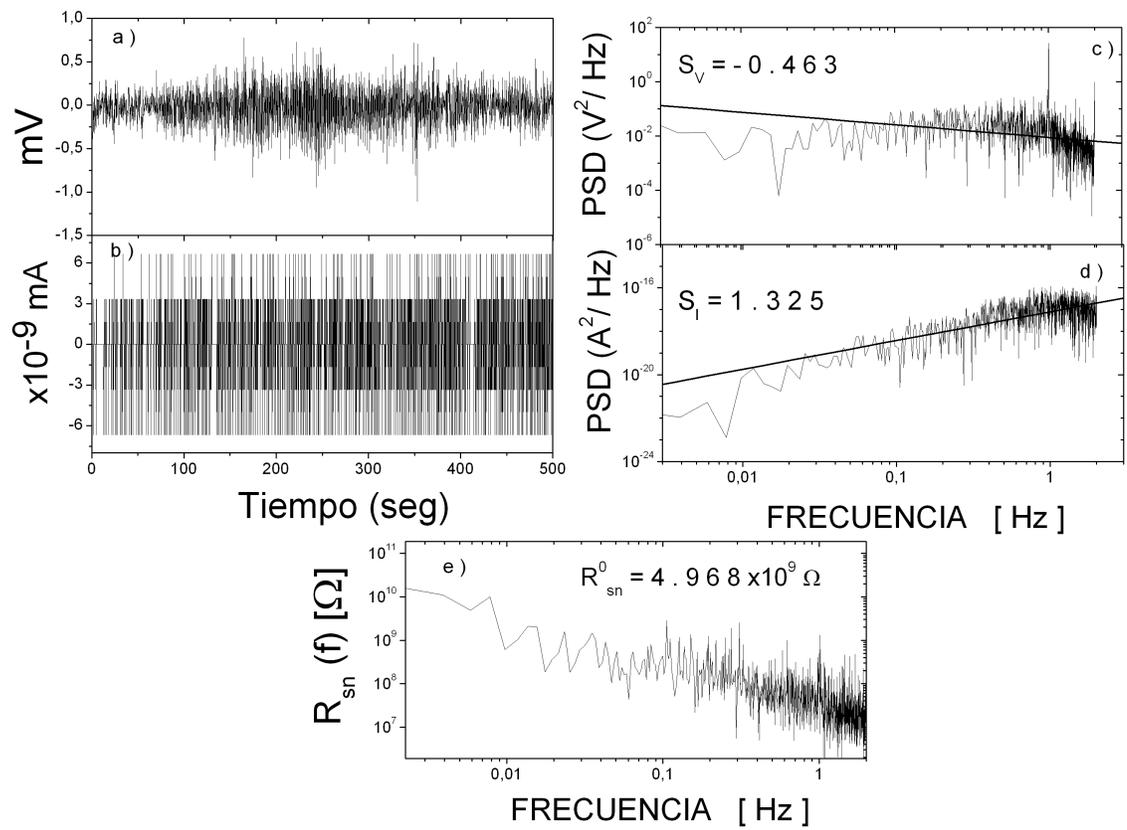


Figura A.10: Resultados del Experimento C, Secuencia 3

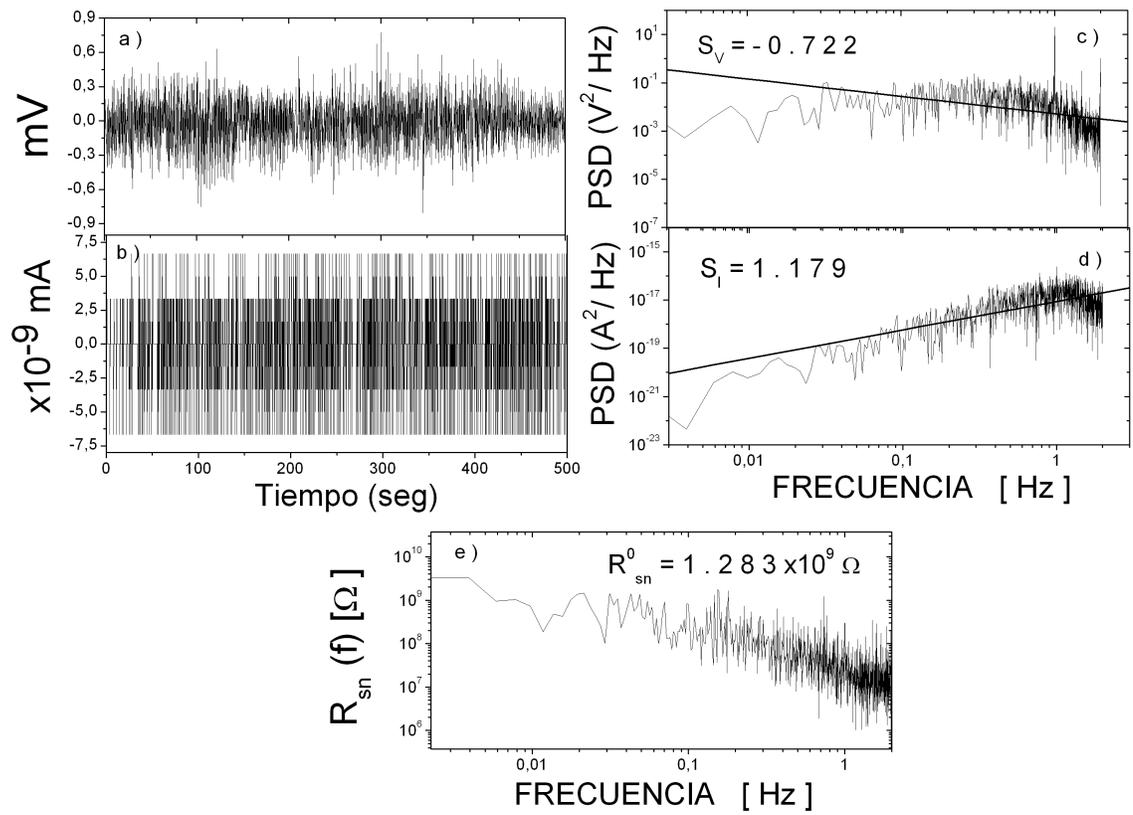


Figura A.11: Resultados del Experimento C, Secuencia 4

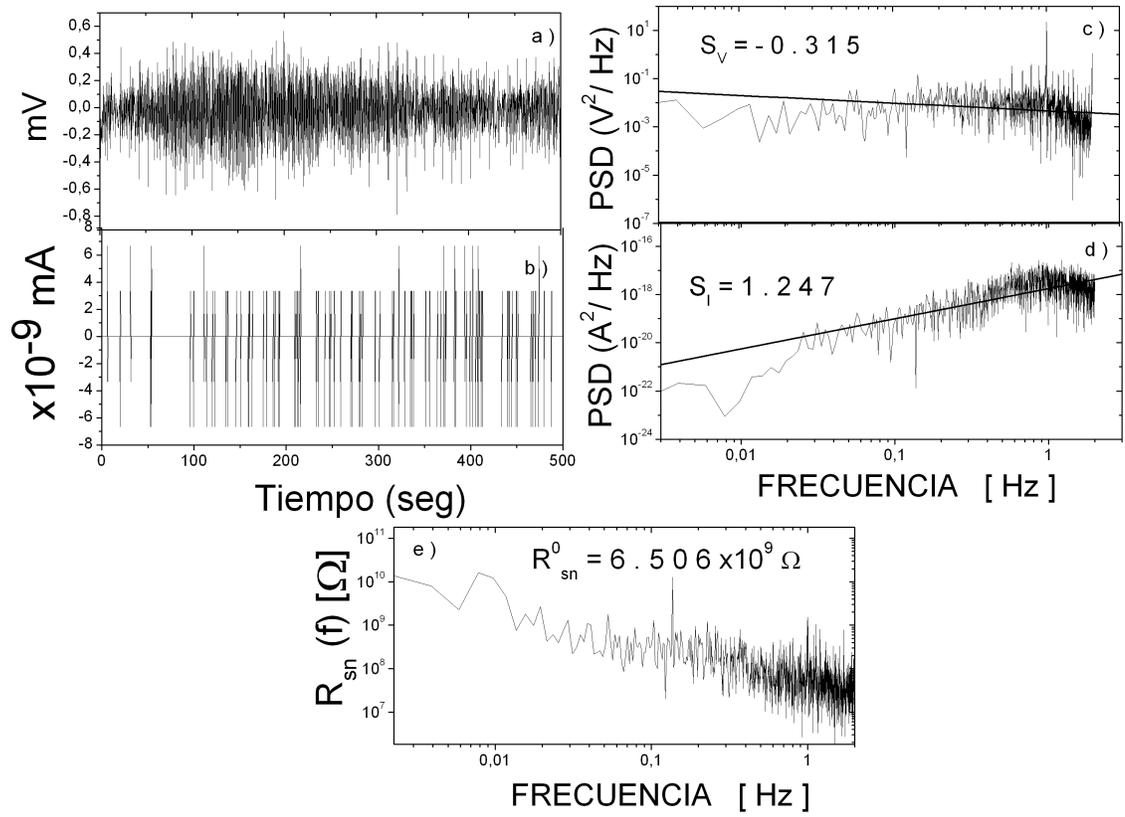


Figura A.12: Resultados del Experimento C, Secuencia 5

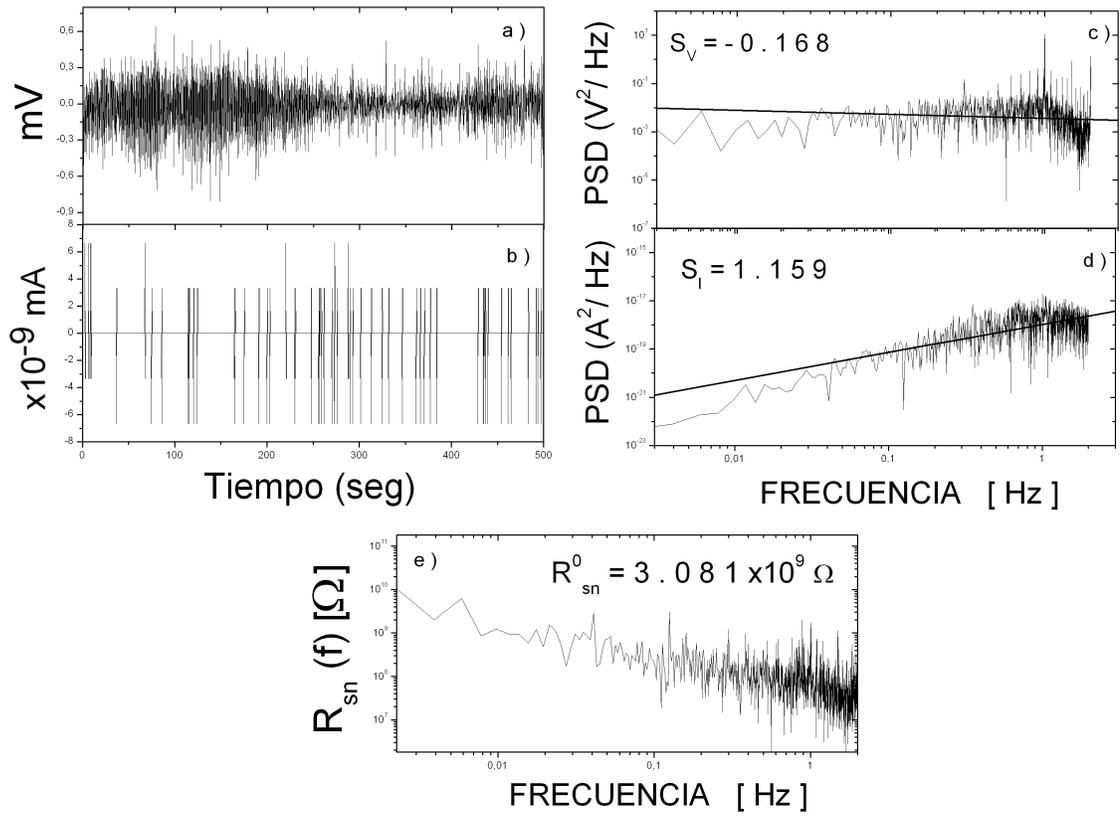


Figura A.13: Resultados del Experimento C, Secuencia 6

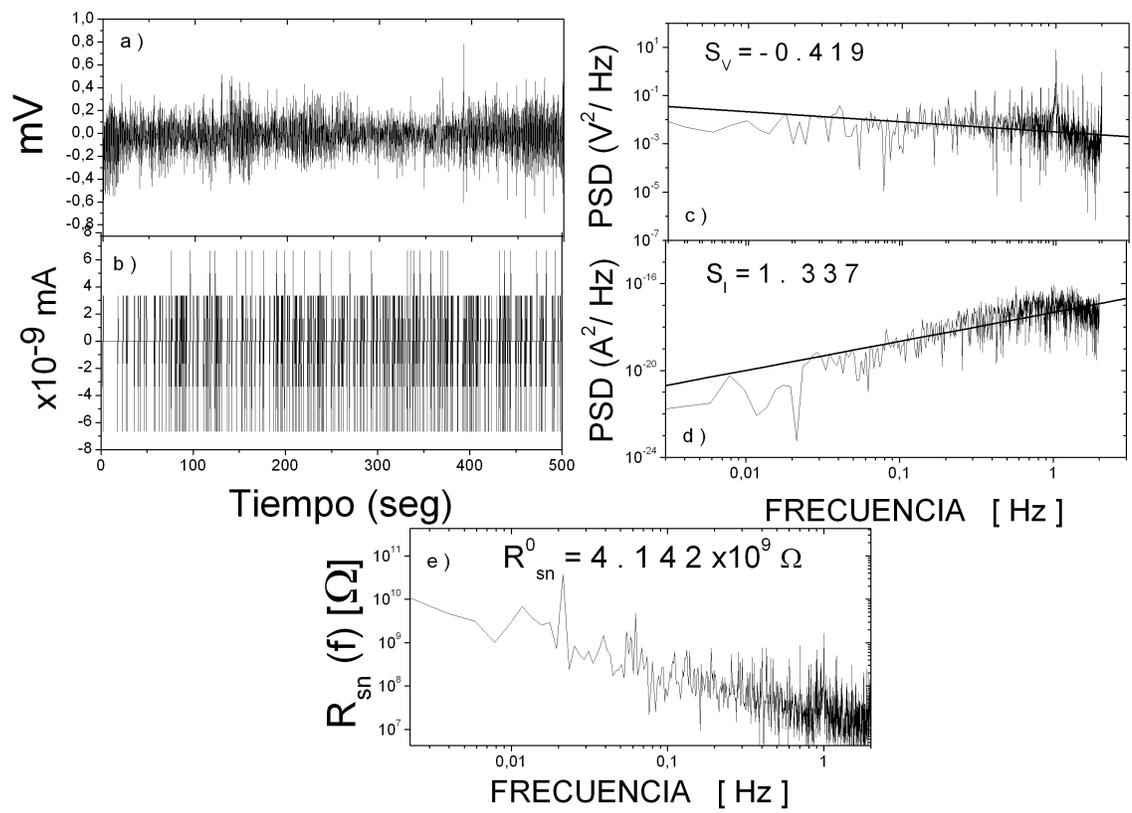


Figura A.14: Resultados del Experimento C, Secuencia 7

Referencias

- [1] Mariaca, L. Genescá, J. Uruchurtu, J; Corrosividad Atmosférica. (Plaza y Valdés editores, México, 1999).
- [2] Genescá Joan, Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente. Ed. FCE, Colección: La Ciencia desde México, Núm 121, México 1995.
- [3] Torres Mendoza Vianey, Aplicación de la Técnica de Ruido Electroquímico en Atmosféricas Naturales, Tesis de Maestría. UNAM, Facultad de Química, 2004.
- [4] Roncaglilo Barrera Paola, Evaluación de un Inhibidor en Fase Vapor a través de la Técnica de Ruido Electroquímico, Tesis de Maestría. UNAM Facultad de Química, 2013.
- [5] J.L. Dawson, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, Ed.ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 3-35.
- [6] W.P. Iverson, J. Electrochem. Soc. 115, 6 (1968): pp. 617.
- [7] V.A. Tyagai. Electrochim. Acta 16, 10 (1971): pp. 1647-1654.
- [8] K. Hladky, J .L. Dawson. Corros. Sci. 21, 4 (1981). pp: 317-322.
- [9] D.A. Eden, D.G.John, J.L.Dawson, UK Patent 8611518 (1986).
- [10] R.A. Cottis. Corrosion 57, 3 NACE international (2001) pp. 265-285.
- [11] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam and P.Rousseau J. Electrochem. Soc. 144, 37 (1997).
- [12] D.A. Eden "Electrochemical Noise-The First Two Octaves". Corrosion /98 paper No. 386 (Houston, Tx, NACE, 2000).
- [13] H. H. Uhlig, in Passivity of Metals, edited by R. P. Frankenthal and J. Kruger (The Electrochemical Society, Inc., Princeton, NJ, 1978), p. 1.

- [14] M. F. Toney, A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, and C. M. Vitus. Phys. Rev. Lett. 79, 21 (1997).
- [15] A. R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, 5th. Ed. (Wiley, New York, 1990).
- [16] S. Hendy and B. Walker, N. Laycock, M. Ryan. Phys. Rev. B 67, 085407 (2003).
- [17] C. Gabrielli, F. Huet, and M. Keddam. J. Chem. Phys. 99 (9), (1993).
- [18] A Aballe, A. Bautista, U. Bertocci and F. Huet, M. Corrosion 57, 1 (2001).
- [19] G. Montesperelli, G. Gusmano. Fluctuations and Noise Data 4, 3 (2004) R39-R55.
- [20] Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella. Corr. Sci. 38, 10 (1996), pp. 1681-1695.
- [21] Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella. Corr. Sci. 40, (1998)pp. 513-517.
- [22] H. Sarmiento, J. Goellner, Ingenieria y Desarrollo, 21 (2007) pp. 56-72.
- [23] F. Mansfeld. Noise and Fluctuations: 18 th International Conference on Noise and Fluctuation-ICNF 2005.
- [24] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam. J. Electrochem. Soc. 144, 1 (1997).
- [25] F. Mansfeld, L.T. Han and C.C. Lee. J. Electrochem. Soc. 143, 12 (1996).
- [26] C.C. Lee, F. Mansfeld. Corros. Sci. 40, 6 (1998), pp: 959-962.
- [27] "Standard Specification for Steel Bars, Carbon, Cold-Finished, Standard Quality." ASTM A 108, Vol 1.03. (2004) pp. 33-36
- [28] G. Petzov. Metallographic Etching, Max Planck Institute, ASM.
- [29] González, J.A; Otero E. y Cabañas C. Br. Corros. J. Vol. 25 No.2, pp. 125-130 (1990).
- [30] " Standar Practice for Maintainig Constant Relative Humodity by Means of Aqueous Solutions, ASTM E 104-02, Anual Book of Standards, Vol. 11.07. (2007) pp. 1271-1275.
- [31] George F. Vander Voort; Metallography and Microstructures, Metals Hanbook, Vol. 9. ASM International (2004).
- [32] V. Brusamanello, A. Largo, C.V. Franco, Corrosion 56 (3) (2000) 273.

- [33] A. Hassibi, R. Navid, R.W. Dutton, T. H. Lee. *Journal of App. Phys.* 96, 2 (2004).
- [34] J.F. Chen, W.F. Bogaerts. *Corr. Sci.* 37, 11 (1995) pp. 1839-1842.
- [35] F. Mansfeld and Z. Sun, *Corrosion* 55, (1999) pp. 915-918.
- [36] T. Haruna, Y. Morikawa, S. Fujimoto, T. Shibata. *Corros. Sci.* 45, (2003) pp. 2093-2104.
- [37] A. J. Bard and L. J. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd. Ed. (Wiley, New York, 2001).
- [38] S.C. Bloch, *Excel for Engineers and Scientists*, 2nd. Ed. (Wiley, NJ; 2003).