Universidad de la República Oriental del Uruguay Facultad de Ingeniería – IIQ

Tesis para obtención del Título de Maestría en Ingeniería Química

Corrosión atmosférica: Caracterización estructural y electroquímica de productos de corrosión formados sobre acero de baja aleación en intemperie marina Base Científica Antártica Artigas y Punta del Este

Mauricio Ohanian

2004

Co – Dirección de Tesis Periodo 2001 – 2003: Susana Rivero y Enrique Dalchiele Dirección de Tesis Periodo 2003 – 2004: Enrique Dalchiele

Colaboración en Técnicas de Descripción de Superficie:

Eduardo Quagliata

Colaboración en estudio de resultados:

Víctor Martínez Luaces

Gladys Guineo Cobs

Tesis Defendida el 24 de junio de 2004 Tribunal integrado por: Juan Bussi Rafael Canetti Daniel Ferrari Eduardo Quagliatta Fernando Zinola

Agradezco a:

La parte de la tesis en que se vuelca la dosis de edulcorante que todos llevamos dentro. Intentaré no ponerme dramático.

Silvana y Vero, compartimos discusiones, voces levantadas, bicicleteadas y QAQC's, por todo gracias.

A Víctor y Triny, ganas de trabajar y alegría al hacerlo.

Eduardo, mucho de lo escrito en interpretación de productos de corrosión proviene de tu intelecto y del de Ramón Caraballo.

A Susana, le agradezco el título –el original totalmente de su autoría–, la planificación original del trabajo, (un único reproche en este aspecto). Las conversaciones en las cuales me transmitía como sentía el tema. Recuerdo la preparación de la presentación de tesis del 2000. En un comienzo creo que el canal de información y vivencias era unidireccional, se transformo en intercambios, luego se revierte y luego se corta. Espero que la situación cambie.

Gracias Fernando, lo importante es el saber.

A Carlos López, cinco minutos de conversación, pocas palabras, pero en ellas las ganas de seguir adelante y la convicción de poder derrotar prejuicios e hipocresía. Le agradezco a Renata su cuota parte.

No le agradezco, ni le dedico el trabajo a mi familia. Ni Elena, ni Natalia ni Victoria se lo merecen. Tampoco Mirta y Silvana. Esto es de ellas también. En especial de Ele, quien durante bastante tiempo fue la única que me leyó el documento y me impuso las correcciones.

Prólogo

En un comienzo el objetivo del trabajo de tesis de maestría era algo que no tenía muy claro. Mejor dicho, confiaba en el planteo de mis directores académicos. En conversaciones con los miembros del comité de posgrado se me cuestionaba dicho objetivo. Pero, al no tenerlo muy claro, difícilmente pudiera trasmitir el fin último de la investigación. Argumentaba explicaciones aisladas de las técnicas complejas involucradas. Pero no era eso. Mi directora académica sí lo tenía claro, pero no quiso o no pudo o no le pareció importante transmitírmelo. O tal vez consideró que era más valioso que lo descubriera. El punto es que busqué y creo que encontré. El objetivo de la tesis de maestría es: aprender. No se trata de generar patentes y/o ideas o técnicas novedosas, pero no es menor. La formación en Ingeniería Química – sub área corrosión – es el fin/objetivo; el método: la descripción de una superficie compleja y cambiante, como es la capa de productos de corrosión. Los resultados: difícilmente extrapolables a otras condiciones que las observadas. El método de restringir las condiciones experimentales hasta lograr el control del ensayo en fenómenos no lineales, con influencia de gran cantidad de variables, inhibe la validez a los resultados obtenidos. La corrosión atmosférica debe ser abordada desde su complejidad. Por tanto, nadie espere que al final del presente trabajo se enuncie una ecuación maravillosa generalizable, o no, al infinito o un modelo matemático que explique la corrosión en el universo, ni siguiera en las condiciones enunciadas en el título. No están aquí. Al pasar raya sólo quedará un profesional mejor formado para realizar un análisis y diagnóstico de fallas o recomendaciones de actuación en deterioro de materiales.

Resumen

Se caracteriza electroquímica y estructuralmente la capa de productos de corrosión formada sobre acero de baja aleación en ambiente marino subtropical y marino subpolar antártico. Como técnica electroquímica es utilizada Ruido Electroquímico (EN). La caracterización estructural es realizada por espectroscopía Mössbauer, análisis morfológico y DRX. Se realiza una estimación de la incertidumbre de los resultados. En el caso de EN cuya dispersión de resultados es comparable a la medida, se analizan aspectos de la técnica que pudieran redundar en la alta variabilidad y se proponen alternativas metodológicas. Los resultados estructurales sugieren la formación de óxidos y oxihidróxidos con bajo grado de cristalinidad y que no presentan características protectivas sobre el metal. Se analiza la evolución de los resultados, analizando el efecto de los dos ambientes presentados, con similares características de polución pero con disímiles características climáticas. Se estudia la vinculación de los parámetros obtenidos de concentración de fases y electroquímicos mediante métodos gráficos, con el objetivo de ajustar modelos cualitativos.

Índice

Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Métodos y materiales	16
Capítulo 3 Resultados y su discusión	35
Capítulo 4 Conclusiones	77
Anexo 1 Estudio Electroquímico	81
Anexo 2 Espectroscopía Mössbauer	102
Anexo 3 Estudio Morfológico	
Experiencias Electroquímicas	116
Anexo 4 Programas de tratamiento de datos	117
Anexo 5 Publicaciones y presentaciones a Congresos	124
Anexo 6 Símbolos y abreviaturas	125

Capítulo 1: Introducción

Índice

1	Corrosión Atmosférica	_ 2
1.1	Pertinencia del área de investigación	2
1.2	Generalidades	3
1.3	Experiencias	4
1.4	Algunas variables involucradas en el proceso	5 5 6 7 7 7 7 8
1.5	Reacciones Electroquímicas	_ 9
1.6	La fase sólida	9
1.7	La corrosión del hierro	_ 11
1.8	Importancia del estudio	_ 13
1.9	Objetivo del presente trabajo	_ 13
1.10	Alcance del presente trabajo	_ 13
1.11	Referencias	_ 14

1 Corrosión Atmosférica

1.1 Pertinencia del área de investigación

Desde la antigüedad – desarrollo en tecnología de metales – el género humano ha convivido con el fenómeno de corrosión atmosférica, siendo la atmósfera el medio más común al cual son expuestas las estructuras metálicas. Sin embargo, por las características complejas del fenómeno, es un tema abierto desde el punto de vista científico–tecnológico [1, 2].

Analizando su incidencia, desde el punto de vista de cuidado ambiental, vemos que se trata de deterioro de materiales cuyas fuentes de obtención son finitas y no renovables – para el caso del hierro, el material oxidado no es re-utilizado – e insumen el gasto de combustibles fósiles en su procesamiento.

Tanto para construcciones civiles como para desarrollos industriales la corrosión incide de gran manera en el costo final de un producto: mantenimiento, control, reducción de la eficiencia térmica, sustitución o utilización de un material con superior desempeño ante la corrosión. Existen varios métodos que se adoptan comúnmente para combatir el efecto de la corrosión: modificar la superficie del material aplicándole un recubrimiento, removiendo una especie agresiva, aplicándole protección catódica o adicionando un inhibidor del proceso corrosivo [3].

El impacto económico de la corrosión atmosférica se estima en un 50% de los gastos destinados a medidas de protección contra la corrosión, siendo estos gastos en países industrializados, según la fuente consultada, entre un 2 a un 3% de su PBI [4, 5]. En países del tercer mundo es de esperar que los costos sean aún mayores, debido a la adquisición de materiales y tecnología no adecuada, falta de control y mantenimiento. Se estima que entre un 20 y un 25% de tales costos podrían ser reducidos realizándose un manejo más racional del tema, disminuyendo la importación de materiales e insumos, pudiéndose distribuir los recursos en otras áreas vitales de la economía.

Otro aspecto de importancia, es el estudio de la prevención de accidentes por fallas de materiales, ya que estos ocasionan daños sobre personas y bienes.

Las razones expuestas evidencian la relevancia social y económica de la investigación en esta rama de la corrosión.

En la figura 1.1 se observa una estructura de acero expuesta en un ambiente marino.



Figura 1.1 Estructura de hierro afectada por corrosión atmosférica en ambiente marino (gentileza Ing. S. Martínez).

1.2 Generalidades

La teoría de la corrosión moderna fue enunciada en la década del 30' por los investigadores U.R. Evans y C. Wagner. El primero propuso el modelo de celdas locales, en tanto el concepto de potencial mixto de corrosión fue propuesto por el segundo científico mencionado. Las dos teorías combinadas, cuyos modelos ofrecen visiones diferentes, conforman la denominada teoría electroquímica de la corrosión [6].

Excepto los metales nobles que se encuentran naturalmente en el estado elemental, la mayoría de los metales se encuentran en la corteza terrestre en forma de minerales (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos o nitratos). La formación espontánea de estos minerales se debe al contacto del metal con aire húmedo o con películas claramente visibles de agua, contando en ambos casos con trazas de poluentes.

En un sistema electroquímico corrosivo, en el mismo material existen porciones que actúan como sistemas de de-electronación (pérdida de electrones) y las porciones vecinas como de electronación (ganancia de electrones), ver figura 1.2. Esto provoca que la globalidad macroscópica del metal parezca como si se oxidara totalmente y en realidad solamente algunas porciones microcópicas lo hacen. El sumidero de electrones corresponde a la porción microscópica del material en la que el oxígeno del aire se electrona o electroreduce (a agua, peróxido de hidrógeno u óxidos alcalinos) y la fuente de electrones corresponde a la porción metal. Este proceso no se encuentra localizado en el espacio ni en el tiempo. En su etapa inicial la posibilidad de corrosión está dirigida por la naturaleza de cada sistema aislado, y está controlado por la transferencia de carga interna entre las diferentes porciones microscópicas de electroreducción y electrooxidación [7].



Figura 1.2. Esquema de sistema electroquímico corrosivo (adaptado de apuntes no publicados del Dr. F. Zinola)

Hasta el momento solo describimos el proceso de corrosión y mencionamos la tendencia natural a que ocurra. Por tanto la inquietud es ¿a qué velocidad se desarrolla el fenómeno?

Con este objetivo una gran cantidad de experiencias de exposición se realizaron en los últimos cincuenta años [1]. Como resultado fundamental se observó que la velocidad de corrosión varía hasta en dos órdenes de magnitud para distintos metales expuestos en las mismas condiciones y de la misma manera para igual superficie expuesta en distintas condiciones.

Se ha intentado identificar y cuantificar la influencia de los parámetros medioambientales involucrados en la corrosión atmosférica. La gran cantidad de datos disponibles bajo distintas condiciones de intemperie indica una gran influencia en la velocidad de corrosión de factores climáticos y de deposición de poluentes (cloruros, sulfatos). No obstante predecir el comportamiento de un metal en un medio ambiente dado no sólo depende de dichas condiciones. Hay influencia de otras variables en las cinéticas de corrosión: condiciones iniciales de exposición, factores geométricos y de orientación de la superficie, naturaleza de los productos de corrosión formados, y poluentes no considerados.

Por tanto la pregunta enunciada en el párrafo puede ser respondida – con una cierta certeza – sólo conociendo el sistema en su conjunto.

1.3 Experiencias

A efectos de medir la respuesta de metales a la corrosión atmosférica existen dos modalidades de experimentación: exposición en campo o exposición en medidas controladas de laboratorio [1].

La exposición en campo tiene como limitaciones ser lenta y tener baja reproducibilidad de los resultados, en tanto las condiciones de experimentación son difícilmente definidas.

Las experiencias en atmósferas controladas de laboratorio no presentan estos inconvenientes: son ensayos acelerados y con condiciones definidas y controlables. Sin embargo la extrapolación a condiciones reales no arroja resultados satisfactorios debido a que es muy difícil reproducir la complejidad de las variables involucradas.

Obviamente el estudio de la corrosión atmosférica contempla ambas modalidades de investigación, complementando resultados de campo y laboratorio, retroalimentando interrogantes entre ellas.

1.4 Algunas variables involucradas en el proceso

Las mismas pueden ser agrupadas en:

> Medioambientales

- > meteorológicas
 - polución natural (ej. Cl⁻, SO₄²⁻)
 - antropogénica (ej. SO₂, NO_x, SH₂)
- > Metalúrgicas

>

- › composición
- › fase
- > superficie
- > Correspondientes a la interfase
 - transporte de masa y carga

1.4.1 Variables meteorológicas

Tal como se comentó anteriormente la corrosión atmosférica es un fenómeno de elevada complejidad, en la cual las variables meteorológicas tienen un papel de suma importancia. Entre las variables a mencionar se encuentran:

- > Temperatura del aire
- > Humedad relativa del aire
- Régimen de vientos
- > Volumen y duración de la precipitación (sólida o líquida)
- Radiación incidente: cantidad y longitud de onda
- Ciclos humectación/secado

En corrosión atmosférica algunos de los parámetros mencionados se agrupan de modo de generar variables con significado para el fenómeno. Tal es el caso, por ejemplo, del tiempo de humectación, TDH, el cual representaría el tiempo en que la superficie permanece húmeda. Se define como el número de horas en la que la humedad relativa atmosférica supera el 80 % y la temperatura no desciende de los 0 °C [1].

1.4.2 Componentes de la atmósfera

Los componentes mayoritarios de la troposfera, la región de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre, son el N₂, el O₂ y gases raros (Ne, Kr, He y Xe). Ellos representan el 99.9% de las moléculas de la capa. El N₂ y los gases raros no tienen importancia directa en los mecanismos de corrosión atmosférica por no reaccionar con las superficies metálicas. Por el contrario, el O₂ tiene un papel fundamental al actuar como aceptor de electrones en las reacciones catódicas e intervenir en reacciones de transformación en la atmósfera. Otras moléculas que intervienen en la corrosión atmosférica son el H₂O y el CO₂. La concentración del vapor de agua en la troposfera puede variar en varios órdenes de magnitud, desde 100 a 10000 ppm. El CO₂ contribuye a la acidificación de la capa acuosa, teniendo una gran solubilidad en agua y cuya concentración en la atmósfera se encuentra en el entorno de 300 ppm [3].

El resto de los constituyentes, con importancia en los procesos de corrosión atmosférica, representan sólo trazas, con concentraciones que no superan las 10 ppm. Se pueden mencionar: O₃, H₂O₂, SO₂, H₂S, COS, NO₂, HNO₃, NH₃, HCI, Cl₂, HCHO y HCOOH. Su presencia es el resultado de procesos naturales y de actividad antropogénica. Al tratarse de compuestos muy reactivos, sufren transformaciones

químicas en la troposfera, teniendo un tiempo de vida media que depende de las constantes de reacción con compuestos más oxidantes como OH· o el O_3 · [8].

La figura 1.3 presenta el efecto corrosivo en una chapa de acero expuesta a la atmósfera un día en ambiente marino antártico.



Figura 1.3.Fotografía de probeta de acero expuesta 1 día en estación antártica. Puede apreciarse los estados iniciales del proceso, con metal aún desnudo y las líneas de flujo del viento.

1.4.3 Principales contaminantes con influencia en corrosión atmosférica

La marcada influencia de la concentración de algunos contaminantes atmosféricos sobre la cinética de corrosión se debe a cambios en las propiedades de la película de electrolito depositada sobre la superficie metálica. Podemos mencionar: aumento de la conductividad, cambio de pH en la capa de electrolito, formación de productos higroscópicos, o por ser ellos mismos agentes oxidantes.

1.4.3.1 Compuestos de azufre

El dióxido de azufre, SO₂, es conocido como uno de los mayores aceleradores de los procesos de corrosión [9]. Sus fuentes de origen antropogénico son: combustión de carbón y combustibles con contenido de azufre, emisión de plantas de elaboración de pulpa de papel, industrias petroquímicas y siderúrgicas. Las emisiones volcánicas son también una fuente significativa de SO₂. Dependiendo de las condiciones ambientales el dióxido de azufre puede ser oxidado por dos vías: gaseosa y acuosa, siendo el producto final ácido sulfúrico [9].

El ácido sulfhídrico, H₂S, conjuntamente con el sulfuro de carbonilo, COS, favorecen la corrosión atmosférica. Son emitidos por fuentes biológicas naturales (volcanes,

pantanos) y antropogénicas (industria de papel, convertidores catalíticos de escapes de autos, plantas de tratamiento de efluentes, rellenos sanitarios, cría intensiva de ganados) [3, 9].

1.4.3.2 Compuestos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno, genéricamente "noxes" (NO_x), son formados en procesos de combustión a alta temperatura: en plantas de generación energía y motores de combustión interna. La fracción de NO en los gases de combustión es mucho mayor que la de NO₂, pero es convertida rápidamente al último, reaccionando con oxígeno molecular u ozono.

El NO₂ tiene una importancia significativa en la química atmosférica por la absorción de radiación solar. Como producto de diversas reacciones encadenadas se encuentra entre otros, la formación de O₃ a nivel de troposfera – agente contaminante en esta capa –. Las transformaciones mencionadas se encuentran comprendidas en una serie de reacciones relacionadas con el denominado *smog* fotoquímico. Esta compleja serie de reacciones envuelve a compuestos orgánicos volátiles – menos metano (VOC's), NO, y NO₂, siendo productos finales el HNO₃, O₃, aldehídos, y peroxiacetilnitrato (PAN) [8].

Como fuentes de amoníaco, NH_3 , podemos mencionar: deposiciones de animales, producción de detergentes y fertilizantes. En fase acuosa el amoníaco se encuentra en equilibrio con el ion amonio, resultando un incremento de pH. Este incremento de pH favorece la transformación de S(IV) en S(VI). Otro efecto del NH_3 es la neutralización de moléculas ácidas en fase gaseosa con formación de partículas sólidas [3].

1.4.3.3 Compuestos de cloro

Los cloruros participan en corrosión atmosférica al ser depositados por aerosoles provenientes de atmósferas marinas, influencia similar a la de sulfatos y nitratos. Entre las variables que influyen en la salinidad atmosférica podemos mencionar: dirección y velocidad de vientos dominantes, distancia a la costa, vegetación, topografía [10]. Otras fuentes importantes son: quemado de carbón, incineradores de residuos, etc. El quemado de carbón con alto contenido de cloro puede dar como resultado emisiones de ácido clorhídrico (HCI), altamente soluble en agua. El cloro gaseoso, Cl₂, es emitido en procesos industriales: blanqueado de pulpa y papel, producción de detergentes, pesticidas, etc. El Cl₂ reacciona fotoquímicamente, liberando radicales cloro, quienes reaccionan con compuestos orgánicos (RH), generando HCI.

1.4.4 Funciones de daño

Los valores de las variables meteorológicas mencionadas, conjuntamente con valores de contaminación medidos, son tratados estadísticamente de modo de obtener "funciones de daño" [1]. Dichas funciones intentan, sobre la base de experimentaciones en campo y validación estadística de datos, predecir la corrosión o la velocidad de corrosión – usualmente expresada en micrómetros o micrómetros por año – a partir de variables medioambientales y de polución [11], evaluándose la importancia relativa de las variables involucradas.

1.4.5 Variables metalúrgicas

Existe una marcada influencia del tipo de sustrato metálico sobre la cinética del proceso de corrosión. El tipo de metal determinará el óxido formado y sus características de adherencia y resistencia al transporte de masa. Asimismo, la presencia de algunos elementos en concentraciones de trazas, mejoran

notablemente las características de la capa de productos de corrosión formada. Estos disminuyen la velocidad de corrosión, tal como acontece en los aceros de baja aleación, denominados patinables.

Las características de la superficie – rugosidad, dureza – también tienen influencia sobre el proceso corrosivo a desarrollarse [3].

Es posible realizar tratamientos de superficie con el fin de favorecer el crecimiento de óxidos con mejores características protectivas mediante métodos físicos o electroquímicos[12].

1.4.6 El electrolito

La interacción entre el vapor de agua y la superficie del metal es un parámetro de gran importancia para la corrosión atmosférica [13]. La fase acuosa actúa de tres maneras en el fenómeno:

- > Solvente
- > Dieléctrico
- > Transporte de masa

A través del átomo de oxígeno el agua se une con la superficie metálica o con óxidos de metales. El agua actúa como una base de Lewis, realizándose el enlace con una transferencia de carga neta desde la molécula de agua hacia la superficie. Asimismo el agua puede enlazarse en forma molecular o en forma disociada, en cuyo caso se establecerán enlaces oxígeno-metal o hidroxilo-metal. La tendencia a la disociación puede ser facilitada por la presencia de agujeros o defectos, como ocurre en productos de corrosión ya formados [13].

La solvatación de gases, iones metálicos, protones e hidróxidos tiene singular importancia en el proceso de corrosión del metal. En efecto, sitios preferenciales de ataque por corrosión se pueden relacionar con sitios de adsorción de moléculas gaseosas como SO₂ o NO₂ que son fácilmente disueltas [3].

La propiedad dieléctrica del agua adsorbida varía con el número de capas depositadas, modificándose 10 veces al pasar de la monocapa a dos capas. Para tres capas la frecuencia característica se asemeja a la del hielo, sugiriendo la formación de puentes de hidrógeno entre capas [13].

La primer monocapa de agua adsorbida sobre el sustrato de óxido hidroxilado aparece como altamente inmóvil, siendo las capas siguientes más móviles [3].

La fuerza del enlace entre el agua y la superficie del metal hidroxilado es similar a la de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua. De aquí surge la posibilidad de agrupamientos de agua en superficies relativamente homogéneas de metal, que junto a imperfecciones en la superficie originan sitios altamente reactivos, aumentando la probabilidad de formación de áreas de ánodos y cátodos [3].

La cantidad de agua reversiblemente adsorbida es función directa de la humedad relativa y del tiempo de exposición del metal. Se podría generalizar que a 20% de humedad relativa habría una monocapa, en tanto para 75% habría 5 capas de agua, según el metal u óxido y poluentes presentes [13].

Para espesores de tres monocapas de agua las propiedades se aproximan a las del agua líquida. La humedad relativa para lo cual esto ocurre se llama "humedad relativa crítica", por sobre esta humedad la corrosión aumenta significativamente y por debajo es insignificante. La humedad relativa crítica para diferentes metales en presencia de SO₂ es reportada entre un 50 y un 90% [3].

1.5 Reacciones Electroquímicas

La teoría electroquímica describe la corrosión metálica como una combinación de oxidación anódica del metal produciendo iones metálicos y una reducción catódica por ionización de oxígeno o desprendimiento de hidrógeno.

A diferencia de los sistemas electroquímicos galvánicos y electrolíticos, en los cuales el ánodo y el cátodo se encuentran físicamente separados, en el sistema corrosivo los electrodos son porciones del mismo metal en contacto con el conductor iónico [14]. Como ya se mencionó las reacciones de electronación y de-electronación pueden cambiar de localización.

La fase acuosa actúa como medio conductor para las reacciones electroquímicas. Aunque la corrosión atmosférica es muy dependiente de las reacciones electroquímicas, relativamente pocos estudios se enfocan en la elucidación de los mecanismos básicos. La razón es bastante obvia si consideramos las dificultades en reproducir la fina y cambiante capa acuosa en un experimento electroquímico. El espesor del film varía con las diferentes condiciones de exposición, involucrando también una compleja serie de reacciones químicas y fotoquímicas producidas por los contaminantes atmosféricos, resultando en la precipitación de los distintos productos de corrosión y cambio en las propiedades de transporte. No obstante las dificultades mencionadas, grupos de investigación han desarrollado experimentos electroquímicos con el objetivo de estudiar la corrosión atmosférica [15, 16, 17].

En ausencia de poluentes, las reacciones catódicas y anódicas más comunes en corrosión de metales expuestos a una fase acuosa fina son:

 $M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$ reacción anódica (1.1) $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}$ reacción catódica (1.2)

En condiciones de bajo pH puede ocurrir la liberación de hidrógeno molecular para la reacción catódica:

 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ reacción catódica (1.3)

En la mayoría de las condiciones de corrosión, la velocidad de reacción anódica es más rápida que la catódica [10]. Cuando se cumple la relación de productos de solubilidad, precipita una capa de productos de corrosión, consistente en hidróxidos y oxihidróxidos del metal [4]. Durante repetidos ciclos de condensación y evaporación, este film usualmente representa una resistencia adicional al transporte de iones a través de los productos de corrosión, o el transporte de Meⁿ⁺ desde el sitio anódico. Por tanto la velocidad de la reacción anódica disminuye, bajando también la velocidad de corrosión [10].

1.6 La fase sólida

Como se ha mencionado, la reacción electroquímica inicial y los repetidos ciclos de mojado y secado dan como resultado la precipitación de capas de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos del metal. Los procesos de precipitación son complejos y no muy bien definidos, pasando de estados coloidales hasta la formación de capas sólidas. Estos filmes se forman sobre el metal por nucleación y crecimiento en superficie, y un lento aumento del espesor de la capa una vez que se cubrió totalmente la superficie. Si el filme es estable la capa de óxido crece a través de mecanismos de

conducción iónica de campo-alto, de otra manera el filme puede crecer a través de mecanismos de redisolución y precipitación [3].

La capa de óxido no actúa solamente como una barrera permeable al oxígeno, agua o poluentes. Dicha capa tiene un papel electroquímico activo en el proceso de corrosión por dos vías [18]:

- acumulación de carga entre los estados de oxidación del metal por ejemplo Fe²⁺ y Fe³⁺ – con lo cual puede ocurrir disolución del metal en ausencia de la reducción de oxígeno.
- transporte de electrones a través de la capa de productos de corrosión en períodos de secado –por ejemplo en capas con alto contenido de Fe³⁺ con subcapas con Fe²⁺-.

La velocidad de corrosión atmosférica está influida, entre otros parámetros, por las propiedades protectivas de las capas de óxidos formados. La composición de los productos de corrosión depende de la especie metálica en solución y de los aniones solvatados en la capa acuosa. El crecimiento del espesor del filme de los productos de corrosión podría ser descrito como una serie de pasos sucesivos, disolución-coordinación-reprecipitación, donde el paso de disolución es dependiente del pH, el de coordinación es basado en el principio duro-blando ácido-base (HSAB) y la reprecipitación depende de la actividad de las especies presentes [3].

Dependiendo de la velocidad de formación y de cristalización, los productos de corrosión pueden ser amorfos o cristalinos. Si la velocidad de formación es rápida se espera la formación de fases amorfas. Es sabido que el envejecimiento y crecimiento lento de fases amorfas pueden resultar en la transición de estados amorfos a estados más cristalinos. El proceso puede ocurrir mediante transformaciones lentas en estado sólido o a través de disolución-reprecipitación [3].

1.7 La corrosión del hierro



Figura 1.4. Microfotografía SEM de productos de corrosión generados en probeta de acero. (1año de exposición, Punta del Este). Observar el tamaño de los cristales formados

La corrosión atmosférica del hierro y sus aleaciones es uno de los procesos corrosivos más estudiados. Ha sido analizado por especialistas en materiales, ingenieros de corrosión, electroquímicos y espectroscopistas durante varias décadas, con el objetivo de conocer cinéticas de reacción, dependencia de la composición del metal y la contaminación de la atmósfera [16].

Los estados iniciales de corrosión atmosférica del hierro envuelven la incorporación de oxígeno y agua, formándose una variedad muy rica de diferentes óxidos y oxihidróxidos de hierro en capas de herrumbre, dependiendo fuertemente su composición de los parámetros mencionados [3].

El proceso se inicia por la disolución a Fe^{+2} . El metal es cubierto por una o dos monocapas (eventualmente islas) compuestas por las especies Fe^{+2} y O^{2-} [4]. Posteriores oxidaciones llevan a la formación de una capa del orden de 50 Å, conteniendo Fe^{+2} y Fe^{+3} . La capa de productos formada es permeable al oxígeno, el agua y contaminantes y el proceso de corrosión continúa. A partir de este momento se forman los productos de corrosión en sucesivos estados de exposición (humectación y secado) conteniendo ambos estados de valencia. La compleja química se evidencia en la participación de un intermediario ácido débil de Lewis que se transforma en ácido fuerte. La oxidación de Fe^{+2} en la capa acuosa puede involucrar a varios posibles oxidantes, como el radical hidroxilo (OH·), el hidroperoxilo (HO₂·) y el peróxido de hidrógeno [3].

Los productos de corrosión generalmente encontrados se agrupan en oxihidróxidos (α -FeOOH: goethita, γ -FeOOH: lepidocrocita, β -FeOOH: akaganeíta, δ -FeOOH: ferrihidrita), óxidos (Fe₃O₄: magnetita, γ -Fe₂O₃: maghemita) e hidróxido ferroso (Fe(OH)₂). En la tabla 1 se resumen las propiedades de compuestos de hierro y sus productos de corrosión [4].

Compuesto	dimensi	ones de c	ρ.	Estructura		
Compuesto	а	b	С	(g/cm ³)		
α-Fe	2.866			7.86	bcc (cúbico centrado en el cuerpo)	
γ-Fe	3.647				fcc(cúbico centrado en las caras)	
δ-Fe	2.932				bcc	
FeO (wüstita)	4.30		5.67		bcc	
α-FeOOH (goethita)	4.60	10.01	3.04	4.28	Ortorrómbico	
β-FeOOH (akaganeíta)	10.52		3.028	3.55	Tetragonal	
γ-FeOOH (lepidocrocita)	3.85	12.50	3.07	4.09	Ortorrómbico	
δ-FeOOH (ferrihidrita)	2.94		4.49	3.8	Hexagonal	
FeOOH gel	8.37			3.8	Cúbico	
α-Fe2O3 (hematita)	5.035		13.72	5.26	Trigonal	
γ-Fe2O3 (maghemita)	8.33		24.99	4.69	Cúbico	
Fe3O4 (magnetita)	8.369			5.175	Cúbico	
Fe(OH)2	3.27		4.62	3.40	Trigonal	
FeCO3 (siderita)	4.711		15.436	3.83	Trigonal	

Tabla 1.1 Propiedades cristalográficas del hierro y sus productos de corrosión.

El desarrollo de nuevas técnicas instrumentales ha redundado en un progreso en la caracterización de los productos de corrosión formados. La dilucidación de características de la capa de herrumbre – espesor de capas de óxidos, composición, cristalinidad, tamaño de partículas y estructura atómica –, la evolución de dichas propiedades con el tiempo de exposición y la relación con los parámetros ambientales son los medios utilizados para el estudio del tema. La comparación de resultados de análisis obtenidos con productos de corrosión sintetizados en condiciones de laboratorio y experiencia en campo constituyen otra entrada de información. Como principales herramientas de estudio podemos mencionar espectroscopia infrarroja, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía de barrido electrónico (SEM), estudios electroquímicos y de cambio de masa (desarrollo de microbalanza de cuarzo).

Las investigaciones se realizan en la modalidad de redes de estaciones de exposición, vinculándose los grupos de investigación, potenciando el resultado de las experiencias. En la bibliografía se citan trabajos de grupos de investigación que constituyen avanzadas en el tema de corrosión atmosférica [1, 3, 19, 20].

1.8 Importancia del estudio

En el marco del proyecto MICAT [1], se han desarrollado estudios sistemáticos de corrosión en dos ambientes marinos: subtropical – Punta del Este – y subpolar antártico – BCAA –.

El estudio de los productos de corrosión formados en dichas estaciones de ensayo, con similar deposición de poluentes, arrojan conclusiones acerca de la influencia climática sobre el proceso de corrosión [20]. Por otra parte, resultados sistemáticos de corrosión atmosférica en condiciones antárticas no son abundantes en literatura [21].

1.9 Objetivo del presente trabajo

El presente trabajo, enmarcado en el estudio de la corrosión atmosférica, tiene como objetivo la descripción de las superficies de acero corroídas en ambiente marino subpolar (BCAA) y subtropical (Punta del Este).

El tratamiento de los resultados obtenidos permite realizar un análisis de la formación y transformación, de los productos de corrosión, en función del tiempo de exposición.

Asimismo se analiza la posibilidad de establecer relaciones estadísticamente válidas entre concentración de productos de corrosión generados y grado de protección frente al proceso corrosivo que los mismos proporcionan a la superficie metálica.

1.10 Alcance del presente trabajo

Como técnicas de análisis de productos de corrosión serán empleadas la espectroscopía Mössbauer, la difracción de rayos X y el estudio morfológico mediante lupa estereoscópica y microscopía de barrido electrónico.

Para caracterizar el grado de protección frente a la corrosión, brindada por la capa de productos formada sobre la superficie de acero, se emplearán las técnicas electroquímicas Resistencia a la polarización lineal y Ruido Electroquímico. La Resistencia a la polarización lineal es una técnica electroquímica tradicional, la cual aporta información cinética del proceso [22]. La técnica de Ruido electroquímica es de reciente desarrollo y permite obtener parámetros que caracterizan la tendencia termodinámica del proceso, su cinética y grado de localización, sin necesidad de perturbar mediante la imposición de una señal a la superficie estudiada [23].

Se estima el intervalo de confianza de los parámetros determinados, de forma de ponderar la precisión de la información aportada. En el caso de parámetros que presentan elevada dispersión, se analiza las posibles causas de la misma y se proponen soluciones al respecto.

Se realiza una vinculación cualitativa de los parámetros determinados mediante algoritmos de análisis exploratorio de datos. Los resultados son expresados en diagramas dendríticos con el fin de buscar vinculaciones de tipo cuantitativo.

1.11 Referencias

- 1 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 1-52.
- 2 Graedel, T. E., Frankenthal, R.P., "Corrosion mechanism for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere", J. Electrochem. Soc. V. 137(8), (1990).
- 3 Leygraf, C., "Atmospheric Corrosion", Corrosion Mechanism in Theory and Practice, P. Marcus and J. Oudar Eds., Marcel Dekker, Inc., USA, (1995), pp 421-456.
- 4 Meisel, W., "Mössbauer Investigation of Corrosion Processes and Products", Journal de Physique, INIST CNRS, 41(1), (1980).
- 5 http://www/.nace.org/nace/contentpublicaffaires/cocorrindex.asp , Acceso 11/03.
- 6 Sato, N.; "Some Concepts of Corrosion Fundamentals"; Corrosion Science; Pergamon Journals; Vol. 27 (5), (1987).
- 7 Villullas, H.M.; Ticianelli, E.A.; Macagno, V.A.; González, E.R.; "Electroquímica-Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario", Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (2000) pp 151-165.
- 8 Coitiño, L. "Química de la Atmósfera"; Unidad de Educación Permanente Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay, Edición Digital CD-ROM, (2002).
- 9 Vernon W.H.J., "Effect of sulphur dioxide on the atmospheric corrosion of copper", Trans. Faraday Soc. 27 (35), (1933).
- 10 M. Morcillo, M; Chico, A; Mariaca, L.; Otero, E.; "Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site", Corrosion Science, Pergamon, 42 (1), (2000).
- 11 Pintos, S.; Nestor V.; Queipo, N.V.; Troconis, O.; Rincón, A. y Morcillo, M.; "Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project"; Corrosion Science; Pergamon; (42)1, (2000).
- 12 Díaz, V.; Martínez, S.; Rodríguez, J.; Zinola, F.; "Electrochemical Behaviour of Naval Steels and the Development of Passive Layers", 15th ICC, NACE, España, 9/2002.
- 13 Phipps, P.B.P.; Rice, D.W.; "The Role of Water in Atmospheric Corrosion"; Corrosion Chemistry; ACS Symp. Ser 89; G.R. Brubaker and P.B.P. Phipps, Eds.; American Chemical Soc; (1979).
- 14 Shreir, L.L.; Jarman, L.A.; Burstein, J.T.; "Corrosion", Butterworth-Heineman Eds., Great Britain, (1994), pp 1:3-1:15.
- 15 Pourbaix, M.; Pourbaix, A.; "Recent Progress in Atmospheric Corrosion Testing"; Corrosion; NACE; (45)1 (1989).
- 16 Stratmann, M.; "The Atmospheric Corrosion of Iron and Steel A Summary of Solid-State and Electrochemical Reactions"; Proceedings 11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, (1990), pp2.1-2.8.
- 17 Almeida, E.; Mariaca, L.; Rodríguez, A.; Uruchurtu, J.; Veloz, M.; "Characterization of Prerusted Steels in Some Ibero-American Atmospheres by Electrochemical Potential Noise Measurement"; J.R. Kearns, J.R.Scully, P.R Roberge, D.L.Reichert, J.L.Dawson (Eds.), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, USA, (1996), pp 411-424.
- 18 Stratmann, M.; Bohnenkamp, K.; Engell, H.J.; "An Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers"; Corrosion Sciense; Pergamon Press; 23 (9) (1983).

- 19 Oh, S. J.; Cook, D.C.; Townsend, H.E.; "Atmospheric corrosion of different steels in marine rural and industrial environments"; Corrosion Science; Pergamon; 41 (9), (1999).
- 20 Marco, J.F.; Gracia, M.; Gancedo, J.R.; Martín-Luengo, M.A.; Joseph, G.; "Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island", Corrosion Science, 42 (4), (2000).
- 21 Ohanian, M.; Caraballo, R.; Dalchiele, E.; Quagliatta, E.; "A Mössbauer and Electrochemical Characterization of the Corrosion Products formed from Marine and Marine-Antartic Environments"; Hyperfine Interactions; Kluwer, 148/149 (2003).
- 22 Scully, J.R.; "Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates"; NACE, Corrosion 56 (2), (2000).
- 23 Dawson, J.L.; "Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?" – Jhon L. Dawson, J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, (1996), pp 3-35.

Capítulo 2: Métodos y Materiales

Índice

2 Mé	todos y materiales	17
2.1	Cuerpos de prueba	17
2.1.1	Caracterización química	18
2.1.2	Dureza de la superficie original	18
2.1.3	Preparación de las superficies	18
2.1.4	Acondicionamiento de muestras	_18
2.2	Estaciones de ensayo	_19
2.2.1	Bastidores de exposición	_20
2.3	Cronograma de exposición	_22
2.4	Estudio Electroquímico	_25
2.4.1	Electrolito	_25
2.4.2	Celda electroquímica	_25
2.4.2.1	Ruido electroquímico	_25
2.4.2.2	Resistencia a la polarización	_25
2.4.3	Interfase	_25
2.4.4	Condiciones de medida	_25
2.4.5	Métodos Electroquímicos	_27
2.4.5.1	Ruido electroquímico	_27
2.4.5.2	Resistencia a la polarización	_27
2.4.6	Tratamiento de datos	_27
2.4.6.1	Ruido electroquímico	_27
2.4.6.2	Resistencia a la polarización	_28
2.4.7	Estudio de incertidumbres de resultados electroquímicos	_29
2.4.8	Estudio del tratamiento de datos de la técnica de ruido electroquímico	_29
2.4.8.1	Electrolito	_30
2.4.8.2	Modificación del período de muestreo	_30
2.4.8.3	Análisis del método de remoción de tendencia	_30
2.5	Espectrometría Mössbauer.	_32
2.5.1	Estudio de incertidumbre en resultados Mössbauer	_32
2.6	Difracción de Rayos X (DRX)	_33
2.7	Estudio Morfológico	_33
2.7.1	Registro fotográfico	_33
2.7.2	Estudio mediante lupa	_33
2.7.3	Estudio morfológico mediante microscopio de barrido electrónico (MEE	3)
		_33
2.8	Referencias	34

2 Métodos y materiales

El trabajo experimental tuvo como sustrato de investigación un lote de cuerpos de prueba expuestos en intemperies marinas Base Científica Antártica Artigas (BCAA) y Punta del Este. Dicho conjunto de probetas fueron resultantes de la experimentación del grupo colaborativo internacional MICAT [1].

Tanto el diseño experimental como la ejecución de la exposición en campo no fueron realizados por el autor del presente trabajo, sino por personal de SeCorr – Facultad de Ingeniería.

La metodología MICAT ha establecido las directrices experimentales, de modo de obtener resultados comparables:

•	Materiales		
	0	\triangleright	caracterización de cada material
•	Sitios de exposicion		ubicación geográfica
			infraestructura
•	Programa de ejecución		
		\triangleright	tiempos de ejecución
		\triangleright	tiempos de ensayo (en casos de reposición)
•	Probetas de ensayo		
		\triangleright	geometría, dimensiones, codificación
		\triangleright	número de probetas
•	Ensayos a realizar		
		\succ	en campo
		\succ	en laboratorio
•	Instrumentación a utilizar		
		\triangleright	caracterización meteorológica
		\triangleright	medidas de polución
		\triangleright	medidas de velocidad de corrosión
		\triangleright	caracterización de productos de corrosión
•	Análisis de resultados		
		\triangleright	reglas normalizadas
		\triangleright	criterios particulares

2.1 Cuerpos de prueba

El material de los cuerpos de prueba estudiados fue acero de muy bajo contenido de carbono (low alloy steel).

La geometría utilizada fue plana, siendo las dimensiones de las probetas de (0,15x 0,10x 0,003) m³ y (0,10x 0,75x 0,001) m³ para series de largos y cortos tiempos de exposición respectivamente (ver sección 2.3).

2.1.1 Caracterización química

Se determinó la composición química del sustrato empleado, analizando el contenido de algunos de los elementos traza de la aleación. La caracterización fue realizada en el Departamento de Análisis – IIQ, de la Facultad de Ingeniería. La técnica empleada fue: disolución en mezcla HNO_3 y HCI – 3:1 en volumen – y posterior análisis por espectrometria de absorción atómica, excitación por llama de acetileno – aire, salvo en los análisis de silicio y molibdeno en que se empleo llama acetileno – dióxido de nitrógeno.

Para el análisis del contenido de carbono se utilizó método gravimétrico por combustión directa, en Sección Corrosión – IIQ, Facultad de Ingeniería (SeCorr) [2].

2.1.2 Dureza de la superficie original

La caracterización de la dureza superficial se realizó en el Instituto de Ensayo de Materiales de Facultad de Ingeniería. Se empleó un microdurómetro (WILSON - TUKON Modelo: A200, acoplado con cámara SANYO modelo: VCB-3512 y sistema de medición BOECKELER, modelo: VIA-110), empleando una carga de ensayo de punta piramidal de 1000 g [3].

2.1.3 Preparación de las superficies

La preparación previa de las superficies se fue realizada bajo los lineamientos MICAT [4]. Se eliminaron previamente las rebarbas y se desengrasaron las superficies mediante lavado (agua con detergente) y abundante enjuague con agua. Posteriormente se realizó una limpieza química – decapado – para eliminar los productos de corrosión y dar a la superficie una rugosidad inicial similar.

Para las muestras consideradas – acero de bajo carbono – el tratamiento consiste en inmersión, a temperatura ambiente, durante 5 minutos, en un baño de HCl 17% v/v con urotropina (hexametilen – tetra amino) 2 g/l, lavado con abundante agua, neutralizado con solución saturada de carbonato de sodio, lavado con abundante agua destilada y secado con secador.

2.1.4 Acondicionamiento de muestras

Las muestras fueron embaladas en bolsas de polietileno. Se almacenaron, antes y posteriormente a su exposición, en condiciones de baja humedad – desecador con sílica-gel –, temperatura ambiente y sin incidencia de insolación solar, de modo de detener el proceso corrosivo.

Las probetas fueron rotuladas antes de exponerse, con un código que identifique inequívocamente la estación de exposición (mediante una letra: *E* para BCAA y *F* para Punta del Este), la probeta (mediante un número correlativo) y el material ensayado (*H* para acero) en el caso de que la exposición incluyera más de uno. Ejemplo: *F8H*, identifica una probeta expuesta en Punta del Este, durante 2 años y de material acero. En el caso de las series especiales la probeta sólo fue codifica con un número.

Con el fin de minimizar efectos de borde, los mismos fueron cubiertos con epoxi bituminoso (aproximadamente 0.001 m).

2.2 Estaciones de ensayo

Las atmósferas ensayadas correspondieron a los sitios:

 Base Científica Antártica Artigas: Latitud: 62° 10 S, Longitud: 58° 50 W, Elevación: 17,2 m SNM SO₂: <0,05mg/m²d, Cl⁻: 160 mg/m²d, HR: 90% [5] Ubicada en las proximidades del continente antártico, en la isla Rey Jorge, en el archipiélago de las Shetland del Sur (ver figura 2.1).



Figura 2.1 Carta de sector antártico, resaltando en el círculo rojo la ubicación de la isla Rey Jorge (Gentileza de IAA).

• Estación Punta del Este:

Latitud: 34° 58 S, Longitud: 54° 57 W, Elevación: 16,4 m SNM SO₂: 3,95 mg/m²d, Cl⁻: 144 mg/m²d, HR: 78 % [5] La estación estuvo ubicada en la ciudad balnearia del mismo nombre, en el departamento de Maldonado (ver figura 2.2).

Ambas estaciones de ensayo (actualmente desmontadas) se encontraban contiguas a estaciones de la Dirección Nacional de Meteorología, disponiéndose de los registros meteorológicos correspondientes.



Figura 2.2 Mapa de la República Oriental del Uruguay, indicando la posición de la ciudad balneario de Punta del Este (Gentileza Marquest .com).

2.2.1 Bastidores de exposición

Con este nombre se hace referencia a la estructura sobre la cual se fijaron las muestras que se van a exponer. Se deben construir con materiales que resistan la acción atmosférica durante el período que dure la investigación y diseñados de forma que no influyan en los fenómenos corrosivos de las muestras. Se aconseja disponer los bastidores al menos un metro por encima del nivel del suelo para evitar contaminación debida a la vegetación existente o a salpicaduras debidas a precipitaciones intensas [6].

En este trabajo se fijó el ángulo de inclinación del panel frontal donde se ubican los cuerpos de prueba a 45°. Para las estaciones en consideración – BCAA y Punta del Este, ambas en una península – el frente del bastidor se ubicó oponiéndose a la dirección de vientos predominantes. En las fotografías 2.1 y 2.2 se pueden apreciar los bastidores de las estaciones de ensayo de Punta del Este y BCAA, respectivamente.

Los cuerpos de prueba fueron fijados al bastidor mediante arandelas de nylon, no existiendo contacto directo entre metales. La cara rotulada de la probeta fue colocada hacia arriba.

En el predio de ensayo se ubican los monitores de contaminación, registrándose cloruros – mediante candela de salinidad – y dióxido de azufre – absorción sobre dióxido de plomo – [7].



Fotografía 2.1. Estación de exposición de Punta del Este. Se puede apreciar el bastidor de exposición, monitor de cloruros (izquierda) y casilla del monitor de dióxido de azufre (centro). Al fondo se puede apreciar el parque meteorológico.



Fotografía 2.2 Estación de exposición BCAA. Se puede apreciar el bastidor de exposición y monitor de cloruros (adelante, derecha). En el bastidor se aprecian exposición de esquemas de recubrimiento de superficies además de las probetas de metal desnudo.

2.3 Cronograma de exposición

A los efectos del presente trabajo se han seleccionado dos escalas de tiempo para la exposición en campo:

- 1 a 4 años denominadas por el grupo de trabajo "series normales" –, para el estudio de largos tiempos de exposición.
- 1 a 12 meses denominadas "series especiales" –, con las cuales se estudió las etapas iniciales del proceso.

Para la escala de tiempo de 1 a 4 años el experimento se desarrolló por cuadriplicado, utilizándose tres probetas para estudios cinéticos por pérdida de masa [8], en tanto la "cuarta probeta" se destinó a los estudios de productos de corrosión. Para las series de hasta doce meses, la exposición se desarrolló con tres réplicas.

La rotulación de las probetas fue consecutiva, por tanto para el fin de nuestros estudios dispusimos de probetas múltiplos de 4 o 3 para series normales o especiales respectivamente.

Para la serie normal la exposición es de 1, 2, 3 y 4 años, realizándose repeticiones de un año, desfasadas un año, de manera de conocer la influencia de la variabilidad climática. En el diagrama siguiente (figura 2.3) se esquematiza el diseño experimental de las series de largos tiempos.



Tiempo de exposición (meses)

Figura 2.3. Esquema de diseño experimental para series normales. Al culminar el primer año de exposición se retira 1-1 y se coloca 2-1. La misma es retirada al terminar el segundo año conjuntamente con 1-2 y se coloca 3-1.

Para las series denominadas especiales se expusieron probetas durante 1, 2, 3, 5, 7 y 12 meses. Con el retiro de las probetas de 3 meses, se vuelven a reponer probetas, de manera de conocer la influencia de la estación climática en el comienzo del proceso. En la primer serie especial antártica (primera cronológicamente), sólo se expuso durante 0,5, 1, 2, 5 y 12 meses, no habiendo estudio de estacionalidad. En las siguientes series especiales también hubo estudios de muy cortos tiempos de

exposición, contemplándose experiencias de 2 semanas, e incluso de 1 día. En esquema de la figura 2.4 se esquematiza el diseño experimental general de las series especiales.



Figura 2.4 Esquema de diseño experimental para series especiales.

En total el presente estudio contempló 2 series normales, una de Punta del Este y otra de BCAA, una serie especial de Punta del Este y 3 series especiales de BCAA. El número de probetas fue de 45, incluyendo las 6 series de exposición, realizándose el estudio de la superficie en la cara con influencia directa de la atmósfera –arriba – y la cara con orientación hacia el suelo –abajo –.

En las tablas 2.1 y 2.2 se presentan el lote de cuerpos de prueba, su fecha de colocación y retiro y el tiempo de exposición, para las intemperies BCAA y Punta del Este respectivamente.

Código	Inicio	Retiro	Tiempo (meses)	Estacionalidad	Obs
F4H	09/07/1994	06/07/1995	12		
F8H	09/07/1994	11/07/1996	24		Ser
F12H	09/07/1994	10/07/1997	36		ie I
F16H	09/07/1994	11/07/1998	48		Vor
F20H	11/07/1995	11/07/1996	12		ma
F24H	11/07/1996	10/07/1997	12		_
43	05/06/1998	20/06/1998	0,5		
46	05/06/1998	05/07/1998	1		
49	05/06/1998	05/08/1998	2		(0
52	05/06/1998	05/09/1998	3	Invierno	beri
55	05/06/1998	05/11/1998	5		е П
58	05/06/1998	05/01/1999	7		spe
61	05/06/1998	05/06/1999	12		ecia
64	05/09/1998	05/12/1998	3	Primavera	<u>4</u>
67	05/12/1998	05/03/1999	3	Verano	
70	05/03/1999	05/06/1999	3	Otoño	

Tabla 2.1 Punta del Este – Cronograma de exposición

Tabla 2.2 BCAA – Cronograma de Exposición

Código	Código Inicio		Tiempo (meses)	Estacionalidad	Obs
E4H	29/05/1992	25/03/1993	10		(0
E8H	29/05/1992	26/03/1994	22		Ser
E12H	29/05/1992	02/04/1995	35		ie n
E16H	29/05/1992	05/05/1996	48		Vor
E20H	25/03/1993	25/03/1994	12		ma
E24H	25/03/1994	02/04/1995	12		—
E3	03/04/1995	18/04/1995	0,5		<u>د</u>
E6	03/04/1995	09/05/1995	1		Se
E9	03/04/1995	03/06/1995	2		rie
E12	03/04/1995	02/07/1995	3		Esp
E15	03/04/1995	30/08/1995	5		cec
E18	03/04/1995	04/04/1996	12		ial
77	03/12/1996	18/12/1996	0,5		
80	03/12/1996	03/01/1997	1		
83	03/12/1996	03/02/1997	2		2ª
86	03/12/1996	03/03/1997	3	Verano	Se
89	03/12/1996	03/05/1997	5		rie
92	03/12/1996	03/07/1997	7		Esp
95	03/12/1996	03/12/1997	12		bec
98	24/04/1997	24/07/1997	3	Otoño	ia
101	24/07/1997	24/10/1997	3	Invierno	
104	24/10/1997	24/01/1998	3	Primavera	
8	27/04/1998	27/05/1998	1		
12	27/04/1998	27/06/1998	2		G
16	27/04/1998	27/07/1998	3	Otoño	Š
20	27/04/1998	27/09/1998	5		eri
24	27/04/1998	27/11/1998	7		Ē
28	27/04/1998	27/04/1999	12		spe
32	27/07/1998	27/10/1998	3	Invierno	cia
36	27/10/1998	27/01/1999	3	Primavera	
40	27/01/1999	27/04/1999	3	Verano	

2.4 Estudio Electroquímico

Para conocer el fundamento de las técnicas electroquímicas empleadas, remítase al Anexo 1. Se midió el potencial de corrosión en el lote completo de cuerpos de prueba. Los parámetros correspondientes a la técnica de Ruido electroquímico y Resistencia a la polarización lineal se midieron en las probetas correspondientes a las Series Normales, la Serie Especial Punta del Este y la Tercer Serie Especial Antártica.

2.4.1 Electrolito

Como electrolito de trabajo se utilizó sulfato de sodio grado analítico 0,1M, el cual fue adoptado por la red Micat [9] en los estudios electroquímicos.

2.4.2 Celda electroquímica

2.4.2.1 Ruido electroquímico

La celda de trabajo fue construida según modelo comercial modificado para realizar las experiencias de ruido electroquímico, y con un frente desmontable para realizar las experiencias de resistencia a la polarización lineal. En el caso de medidas de ruido tanto el electrodo auxiliar como el electrodo de trabajo correspondieron a dos trozos "idénticos" del cuerpo de prueba (la chapa fue cortada en dos partes). El electrodo de referencia fue calomel saturado (SCE, "saturated calomel electrode") Corning 11-5 476002. Ver fotografía 2.3.

2.4.2.2 Resistencia a la polarización

Estas medidas también se realizaron en un arreglo de celda de tres electrodos, el de trabajo – el cuerpo de prueba, el auxiliar – malla de platino – y como referencia un electrodo de calomel saturado.

2.4.3 Interfase

Se utilizó una interfase electroquímica ACM Instruments, modelo Gill 8AC (ZRA Rango: 10pA-2A, velocidad de adquisición: 1MHz, ADC: 12 Bit, DAC: 12 Bit), como adquisidor/analizador de datos. La misma fue acoplada a una computadora personal. El laboratorio no cuenta con una unidad UPS para la estabilización de corriente. Se presenta fotografía del laboratorio de electroquímica IIQ-FI, donde se muestra interfase electroquímica y celda de trabajo (fotografía 2.4).

2.4.4 Condiciones de medida

La sala de trabajo se encuentra termostatizada a 20 ± 2 °C (mediante aire acondicionado), siendo esta la temperatura del electrolito y de los cuerpos de prueba. No se permitió la incidencia directa de la luz solar sobre la celda electroquímica.



Fotografía 2.3 Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos dispuesta para medidas de ruido electroquímico. Para las medidas de Rp se desmonta uno de los paneles laterales, sustituyéndose con un similar que dispone de electrodo de platino.



Fotografía 2.4 Laboratorio de electroquímica, IIQ-Facultad de Ingeniería. Se puede apreciar la celda de trabajo conectada a interfase electroquímica. El sistema está acoplado a PC que comanda el sistema y registra las variables.

2.4.5 Métodos Electroquímicos

2.4.5.1 Ruido electroquímico

• Fue registrada la corriente entre electrodo de trabajo y electrodo auxiliar, y el potencial de reposo o libre entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado, SCE). El tiempo de registro fue de una hora. La velocidad de adquisición fue de 0.7 lecturas por segundo. El número total de datos registrados fue de 5143 por corrida. Los datos se transfirieron del programa del adquisidor a formato ".dat", (matriz (3x5143), tiempo, voltaje e intensidad respectivamente), de manera realizar el procesamiento posterior.

El intervalo de Nyquist correspondiente a estos parámetros experimentales se encuentra entre 0,0003 y 0,7 Hz.

(2.1)

$$\frac{1}{T}\langle f\langle \frac{1}{2t}$$

Siendo T y t la duración del ensayo y el período de muestreo respectivamente.

2.4.5.2 Resistencia a la polarización

Se determinó la resistencia lineal a la polarización, a una hora de sumergencia, aplicando un barrido de potencial de ± 10 mV, a una velocidad de barrido de 60 mV/min, respecto al potencial libre.

2.4.6 Tratamiento de datos

2.4.6.1 Ruido electroquímico

Los registros de tiempo fueron transferidos a Matlab®, y tratados con un programa desarrollado en el presente trabajo de investigación Prog1 (ver Anexo 4).

Dicho programa recorta los primeros y últimos datos del registro de tiempo de modo de quedarnos con un set de 4096 registros. El fin de este recorte no es obtener un vector de soporte acotado, sino llevar el número de datos a una potencia de 2, de manera de agilizar el cálculo por el algoritmo FFT ("fast Fourier transform", transformada rápida de Fourier). Otro efecto logrado con el recorte es eliminar los transitorios iniciales debidos a conexiones electrónicas.

Posteriormente se sustrae la tendencia de corriente continua mediante el ajuste de un polinomio de grado 9. Los residuos entre los datos brutos y el ajuste polinómico conforman un nuevo set de datos. Sobre dicho set de datos se obtuvo el espectro (densidad espectral vs frecuencia), por FFT y los parámetros estadísticos de interés: índice de localización (IL) y resistencia de ruido (R_n). Donde:

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}}$$
(2.2)
$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i}$$
(2.3)

 I_{RMS} : Intensidad media cuadrática de datos sin remoción de tendencia.

 $\sigma_v y \sigma_i$: Desviación estándar de potencial e intensidad de datos tratados.

$$I_{RMS} = \sqrt{\sum_{n} i_n^2}$$
(2.4)

$$\sigma_{i} = \frac{\sum_{n=1}^{N} (\tilde{i}_{n} - \bar{i})^{2}}{N - 1}$$

$$\sigma_{v} = \frac{\sum_{n=1}^{N} (\tilde{v}_{n} - \bar{v})^{2}}{N - 1}$$
(2.5)
(2.6)

Siendo $i_n, \tilde{i}_n, \bar{i}$, el dato enésimo, el dato enésimo tratado y el promedio de los datos tratados respectivamente. Similar nomenclatura se emplea para los valores de potencial.

Los datos fueron también estudiados por el programa EnAnalize® de forma de obtener el espectro por método de máxima entropía (MEM). Dicho espectro fue transferido a Origin60®, de forma de obtener la pendiente y la frecuencia de rodadura. El esquema del sistema de adquisición y tratamiento de datos se presenta en la figura 2.5.



Figura 2.5. Esquema de adquisición y tratamiento de datos en la técnica de ruido electroquímico. VAI: voltímetro de alta impedancia, ARC: amperímetro de resistencia cero.

2.4.6.2 Resistencia a la polarización

El cálculo de la resistencia lineal de polarización (R_p) fue realizado mediante el programa LPR Analysis®, incluido en el paquete de programas de la interfase electroquímica. Donde Rp se calcula mediante:

$$R_{p} = \frac{\Delta v}{\Delta i} \tag{2.7}$$

Siendo Δv y Δi las variaciones de potencial e intensidad respectivamente, registradas durante el ensayo.

Un esquema del sistema adquisidor y tratamiento de datos se presenta en la figura 2.6.



Figura 2.6. Esquema de adquisición y tratamiento de datos en la técnica de resistencia lineal de polarización

2.4.7 Estudio de incertidumbres de resultados electroquímicos

Para realizar el cálculo de incertidumbres de los parámetros electroquímicos determinados, se realizaron repeticiones sobre distintos puntos de una misma probeta (se realizaron estos ensayos en probetas expuestas en las 2 intemperies estudiadas).

Al no contar con un número de determinaciones suficientes (4 es el máximo número de repeticiones), fue imposible conocer la distribución de la población de resultados [10].

Si se supone normalidad de la distribución de los resultados, los límites de confianza se pueden calcular mediante:

$$\mu = \overline{x} \pm t \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \tag{2.8}$$

por tanto

$$\overline{x} - t \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \langle \mu \langle \overline{x} + t \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right)$$
(2.9)

Siendo μ : el valor verdadero, \overline{x} y s: el promedio y desviación estándar de resultados, *n* el número de determinaciones y *t* : número de Student con (n-1) grados de libertad [6].

Asimismo se realizaron determinaciones sobre metal sin exponer para distinguir la aleatoriedad aportada por el método de medición sobre la variabilidad surgida de la heterogeneidad de la superficie de productos de corrosión.

2.4.8 Estudio del tratamiento de datos de la técnica de ruido electroquímico

Debido a la alta dispersión de los parámetros obtenidos mediante la técnica de ruido electroquímico (ver capítulo 3 *Resultados y su discusión*) se decidió profundizar en el propio método de ruido electroquímico: las condiciones experimentales y el tratamiento posterior de datos.

En este sentido se analizaron tres aspectos de la técnica:

- > electrolito
- período de muestreo
- método de remoción de tendencia

2.4.8.1 Electrolito

Las fluctuaciones de las medidas de corriente y potencial – ver Anexo 1 – fueron del orden de 10 μ V o 0,1 μ A, por lo que al tratarse de medidas de baja magnitud, las variabilidades trasladadas al cálculo de los parámetros pudieron ser la causa de los intervalos de confianza insatisfactorios. En consecuencia, se modificó el electrolito – aumento de concentración – de manera de aumentar la conductividad del medio y por tanto la magnitud de los transitorios medidos. Se realizaron experiencias sobre acero sin exponer decapado, en sulfato de sodio 1M, con un período de muestreo de 0,7 s.

2.4.8.2 Modificación del período de muestreo

La existencia de fenómenos con una frecuencia mayor a la mitad de la frecuencia de muestreo, aparecen en la respuesta frecuencial aportando potencia en otra frecuencia según el teorema de muestreo (*aliasing,* ver Anexo 1).

Se realizó un ensayo con un período de muestreo de 0,05 s en sulfato de sodio 0,1M durante 10 minutos (12000 registros). Posteriormente los datos obtenidos se submuestrearon para obtener registros a 0,1 s y 0,7s (matrices de 6000 y 857 registros respectivamente). Se realizó el cálculo de estadísticos y estimación de densidad espectral sin efectuar remoción de tendencia. De esta manera evitamos la posible influencia de la remoción sobre los tres sets de datos, por tener idénticas tendencias.

2.4.8.3 Análisis del método de remoción de tendencia

El tratamiento de la señal experimental obtenida incluyó la remoción de componentes de corriente continua y/o de baja frecuencia presentes.

Para poder evaluar el desempeño de los distintos métodos resulta fundamental conocer exactamente tanto la tendencia como el ruido correspondiente a una determinada señal. De este modo es posible comparar estadísticamente el ruido extraído por el método de remoción y el ruido real de la señal. La construcción de esta señal se realizó por simulación asistida por computadoras [11].

> Simulación de la señal de ruido electroquímico

La simulación estadística consistió en la generación de datos electroquímicos virtuales, obteniendo una línea de tendencia que se ajuste – aproximadamente – a una curva experimental y superponerle – sumarle – un ruido de distribución conocida, mediante los siguientes pasos:

a) elección de una distribución empírica (aproximación mediante computadoras) F(x,y)

- b) generación de los datos y_i , como valores aleatorios en el intervalo [0,1)
- c) cálculo de las x_i como $F^{-1}(y_i)$

Para el presente estudio se utilizó como función F una distribución normal de media cero y de desviación estándar 0,5.

La función que da origen a la línea de tendencia debía ser no trivial. Se entendió por trivial, en este caso, funciones polinómicas, sinusoidales, exponenciales etc., que pudieran ser fácilmente aproximadas, punto fundamental al poner a prueba los métodos de remoción de tendencia.
Para el presente estudio se utilizaron como líneas de tendencia las siguientes curvas:

> Curva 1 [12]

$$f(x) = \frac{ac^{\frac{x}{3}}}{\Gamma\left(\frac{x}{3}+1\right)} - b$$
(2.10)

donde:

$$\Gamma(x) = \int_{0}^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$
 (2.12)

Corresponde a la función Gamma de Euler

> Curva 2

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{w} \sqrt{\frac{x_c}{x}} \left(\frac{2\sqrt{x_c x}}{w}\right) e^{-\frac{x - x_c}{w}}$$
(2.13)

> Curva 3 (curva lorentziana)

$$f(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$
(2.14)

› Curva 4

$$f(x) = y_0 + A(1 - e^{-\frac{x - x_0}{t_1}})^p e^{-\frac{x - x_0}{t_2}}$$
(2.15)

Los parámetros de las ecuaciones anteriores se ajustaron de modo de obtener curvas de potencia similar y trazas consideradas adecuadas para poner a prueba la remoción de tendencia.

> Métodos de remoción de tendencia.

Se analizaron dos métodos de remoción de tendencia de uso habitual – ajuste polinómico y filtro por diferencias hacia atrás o punto a punto –, un método de filtrado por aproximación de un filtro analógico – Butterworth – y un método propuesto por el grupo de trabajo (ajuste de segmentarias cúbicas a puntos correspondientes a medianas de intervalos).

> Ajuste polinómico

Una metodología utilizada comúnmente [13] (es la utilizada en nuestro tratamiento de datos original, Prog1), consiste en la aproximación a la línea de tendencia utilizando un polinomio obtenido por mínimos cuadrados. El ruido es calculado por diferencia entre los valores medidos y los predichos por el polinomio. En este estudio se utilizó un polinomio de grado 9.

> Remoción por filtro diferencia hacia atrás

El filtrado, incluido en los paquetes de tratamiento de datos de las interfases electroquímicas, emplea el siguiente algoritmo:

$$y_i = x_i - x_{i-1} (2.16)$$

Siendo x_i y x_{i-1} los valores simulados i e i-1 respectivamente.

Butterworth

Este método de filtrado digital – de respuesta al impulso infinita – se basa en el filtro analógico:

$$\left|H_{C}(j\omega)\right|^{2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{j\omega}{j\omega_{c}}\right)^{2N}}$$
(2.17)

Siendo N el orden del filtro, lo que origina 2N-1 derivadas nulas a ω =0 La frecuencia de corte del filtro (ω_c), se ajustó analizando los espectros del ruido simulado y de la señal simulada (ruido + tendencia).

Para el presente desarrollo se utilizó Butterworth de orden 1.

> Ajuste de segmentarias cúbicas a puntos medianas de intervalos.

Se divide el conjunto de datos en intervalos de igual longitud. Se determinan puntos (llamados nodos) calculando en cada intervalo la mediana del tiempo y de la señal. Dichos nodos se unen mediante una segmentaria cúbica natural.

El ruido es calculado como la diferencia del valor simulado respecto a la tendencia calculada.

Ver programa Ruido en el Anexo 4.

2.5 Espectrometría Mössbauer.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos utilizando un analizador multicanal Oxford PCA3. La fuente de radiación empleada fue de ⁵⁷Co – γ 14,4 KeV – en una matriz de rodio, utilizando para la detección un contador proporcional de Xe-CO₂. Los desplazamientos isométricos fueron medidos respecto a isótopo α ⁵⁷Fe.

Las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizó el modo de transmisión en todas las probetas salvo en las expuestas 15 días, en las cuales se midió por la modalidad de dispersión.

Los datos experimentales fueron tratados con el programa Normos Distribution® que opera mediante ajustes de curvas lorentzianas. Los sitios cristalinos se modelaron con dobletes cuadrupolares, y las distribuciones magnéticas de campo mediante sextetes. Para conocer el grado de verosimilitud del ajuste se utilizó el estadístico χ^2 , tomando un intervalo de confianza del 95%.

Para el cálculo de concentraciones de las fases residentes se asumió que las fracciones libres de retroceso de las fases son iguales.

Para conocer el fundamento de la técnica Espectometría Mössbauer, remítase al Anexo 2.

2.5.1 Estudio de incertidumbre en resultados Mössbauer

Para conocer la dispersión de las concentraciones de los productos de corrosión obtenidos por espectrometría Mössbauer se realizaron dos tipos de estudios. En uno se estudió la dispersión de resultados obtenidos en distintos puntos de una única probeta. Por otra parte se analizaron los resultados obtenidos para distintas probetas expuestas en idénticas condiciones de exposición –datos provenientes de probetas destinadas a estudios de velocidad –.

En la determinación de los intervalos de confianza se utilizaron las mismas consideraciones usadas para el cálculo de la incertidumbre de los resultados electroquímicos.

2.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron análisis DRX en Laboratorio de Cristalografía de Facultad de Química – difractómetro Seifert, Scintag PAD II– sobre una selección de muestras. Los difractogramas se realizaron por el método de polvo, detector Geiger, barrido de 15 a 60° en 2-theta, velocidad de barrido en pasos de 0,04°, 4 segundos por paso, tubo de cobre, (Cu K α 0,1541 nm).

2.7 Estudio Morfológico.

2.7.1 Registro fotográfico

Con el fin de tener un registro visual del lote de cuerpos de prueba, se relevó su imagen en planta mediante scanner.

2.7.2 Estudio mediante lupa

Se observó la superficie en planta mediante lupa estereoscópica Nikon FX 35–WA, acoplada con cámara fotográfica, en un lote reducido de cuerpos de prueba. Las magnificaciones empleadas fueron de 10X a 70X.

2.7.3 Estudio morfológico mediante microscopio de barrido electrónico (MEB)

La observación morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las mismas se efectuaron en el Laboratorio MEB de Facultad de Ingeniería. El microscopio es marca Leica, modelo LEO Steroscan 1430. Se hizo uso de un detector de electrones secundarios para la elaboración de la imagen.

La metodología de trabajo contempló observaciones en planta, con amplificaciones sucesivas de 40X, 500X y 1000X. La superficie no fue metalizada.

2.8 Referencias

- Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 1.
- 2 UNIT 270 71, "Determinación de carbono en acero por gravimetría".
- 3 ASTM E384-89 "Standard Test Method for Microhardness of Materials"
- 4 ISO/DIS 8565 "Metal and Alloys Atmospheric Corrosion Testin General requirements for field tests".
- 5 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 204-213.
- 6 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 295-296.
- 7 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 217-225.
- 8 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 226-231.
- 9 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 443.
- 10 Perera, G.; "Probabilidad y Estadística Matemática: Un Primer Encuentro"; Oficina de Publicaciones, Centro de Estudiantes de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay, (2001), pp 332-341.
- 11 Martínez, V.; Guineo, G. y Ohanian, M.; "Simulación de experimentos en Ingeniería Química: aplicaciones a la industria y a la investigación", III Encuentro de Ingeniería Química, Editado en CD ROM, Uruguay, (2003).
- 12 Guineo, G.; Martínez, V. y Ohanian, M.; "Métodos numéricos y simulación estadística: aplicación a remoción de tendencia en ruido electroquímico", INMAT '03, Editado en CD ROM, Argentina, (2003).
- 13 Bertocci, U.; Huet, F.; Nogueira, R. P. and Rousseau, P.; "Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise", Corrosion, NACE, (58)4, (2002).

Capítulo 3: Resultados y su discusión

Índice

З.	Resultados y su discusión	36
3.1	Caracterización química	36
3.2	Dureza de la superficie original	36
3.3	Resultados Electroquímicos	_36
3.3.1	Incertidumbres de resultados electroquímicos	_42
3.3.2	2 Estudio de influencia de electrolito	_45
3.3.3	B Modificación del período de muestreo	_46
3.3.4	Análisis del método de remoción de tendencia	_47
3.3.4	1.1 Simulación de la señal de ruido electroquímico	_47
3.3.4	1.2 Variabilidad debida a la remoción de tendencia	48
3.3.4	1.3 Métodos de remoción de tendencia	49
3.3.4 3.3.5	Evaluación de los métodos de remoción de tendencia utilizados Estudio de variabilidad de resultados de resistencia a la polarización	51
	lineal	53
3.4	Resultados Mössbauer	54
3.4.1	Estudio de repetibilidad de resultados y estimación de incertidumbre en	7
	resultados de estudio Mössbauer	_57
3.5	Resultados DRX	_59
3.6	Estudio morfológico	60
3.6.1	Lupa	_60
3.6.2	2 MEB	_60
3.6.3	8 Registro fotográfico de probetas	62
3.7	Análisis de transformación de productos de corrosión a través de resulta	los
ele	ectroquímicos y Mössbauer	_63
3.7.1	Punta del Este – Serie Normal	_63
3.7.2	Punta del Este – Serie especial	65
3.7.3	BCAA – Serie Normal	_ 66
3.7.4	BCAA – Primer Serie Especial	_ 68
3.7.5	5 BCAA – Segunda Serie Especial	69
3.7.6	BCAA – Tercer Serie Especial	70
3.8	Análisis por agrupamientos de variables (clusters)	_71
3.9	Referencias	_76

3. Resultados y su discusión.

3.1 Caracterización química

Los resultados obtenidos del análisis químico elemental de trazas de acero expuesto pueden observarse en la tabla siguiente, (tabla 3.1):

	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	C (%)	Si (%)	Mo (%)		
CIR 3mm ¹	0,22	0,0065	0,009	0,011	0,05	<0,05	<0,03		
CIR 1mm ²	0,35	0,0077	0,018	0,008	4	<0,05	<0,03		
Prestal ³	0,28	0,0051	0,003	0,005	4	<0,05	<0,03		

Tabla 3.1 Análisis químico elemental del sustrato original.

¹ Utilizado en Serie Normal P. del Este ² Utilizado en Serie Normal BCAA ³ Utilizado en series especiales ⁴ no analizado

El análisis químico de trazas nos revela el trabajo sobre un acero de muy bajo contenido de carbono y bajo contenido de aleantes. En especial es importante para nuestro estudio el bajo contenido de cobre, ya que este elemento traza imprime a la aleación características de patinable [1].

3.2 Dureza de la superficie original

Los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla siguiente (tabla 3.2):

Tabla 3.2 Análisis de microdureza superficial del sustrato original.

	Microdureza(B)
CIR 3mm	141
CIR 1mm	126

La dureza de la superficie original (no es una propiedad fundamental del material) está relacionada con sus propiedades superficiales elásticas y plásticas. El valor de dureza obtenido en una prueba determinada, sirve de comparación entre materiales o tratamientos experimentados por los mismos [2].

3.3 Resultados Electroquímicos

Los resultados de las determinaciones de ruido electroquímico se presentan como registros de potencial y corriente contra tiempo. En la figura 3.1 se puede observar el registro obtenido para la probeta E4H, cara de abajo. El potencial de corrosión a una hora de sumergencia es obtenido directamente del gráfico, el resto de los parámetros de la técnica de ruido se obtienen por procesamiento de los registros potencial y densidad de corriente vs. tiempo. En el Anexo 3 pueden encontrarse el conjunto completo de curvas obtenidas.



Figura 3.1 Registro de tiempos de técnica de ruido electroquímico para probeta E4H, cara de abajo. (a) Potencial de corrosión vs. tiempo (b) densidad de corriente vs. tiempo

Los datos son tratados mediante Prog1 (ver Anexo 4), remoción de tendencia mediante ajuste polinómico. En la figura 3.2 se muestra graficado contra el tiempo los datos de corriente y potencial una vez removida la tendencia y ajustado el número de registros a 4096 mediante Prog1.



Figura 3.2 Remoción de tendencia y recorte de extremos mediante Prog1, para probeta E4H, cara de abajo. (a) Potencial de corrosión vs. tiempo (b) densidad de corriente vs. tiempo. Nótese la amplitud de los transitorios, décimas de mV y milésimas de mA/cm² respectivamente, y la muy corta duración de los mismos. Asimismo se aprecia en (b) la existencia de asimetría en los electrodos.

Con el nuevo set de datos obtenido – recorte de extremos y remoción de tendencia – se calculan los estadísticos utilizados para la obtención de los parámetros electroquímicos (resistencia de ruido e índice de localización) y se realiza la estimación espectral mediante el algoritmo FFT. En la figura 3.3 se muestran, en escala log-log, los gráficos amplitud de densidad espectral para potencial y corriente correspondiente a E4H, cara de abajo.



Figura 3.3 Estimación de densidad espectral mediante algoritmo FFT de técnica de ruido electroquímico para probeta E4H, cara de abajo. Amplitud vs frecuencia para (a) Potencial de corrosión (b) densidad de corriente

Si bien los parámetros que tienen significación electroquímica en los espectros de densidad de corriente – pendiente y frecuencia de roll off – pueden ser estimados en los gráficos FFT, es conveniente el uso de estimación de densidad espectral mediante el método MEM. Éste método permite obtener espectros menos "ruidosos",

en los cuales es posible realizar un ajuste lineal y obtener los parámetros mencionados. En la figura 3.4 se muestra la estimación de la potencia de densidad espectral mediante MEM – escala log-log – para densidad de corriente, en probeta E4H, cara de abajo.



Figura 3.4 Estimación de densidad espectral mediante MEM de técnica de ruido electroquímico para probeta E4H, cara de abajo. Densidad espectral de potencia para densidad de corriente vs. frecuencia.

A continuación, tabla 3.3, se presentan los resultados electroquímicos obtenidos para la Serie Normal Punta del Este:

- Potencial de corrosión vs. SCE, indicador de la tendencia termodinámica del proceso. Como límite arbitrario para estado activo del sistema, para estas condiciones de ensayo, se reporta en literatura -250 mV vs SCE [3]. Por debajo corresponde a sistemas activos.
- Resistencia de ruido. Parámetro cinético obtenido a partir de la técnica de ruido electroquímico (ver Anexo 1).
- Índice de localización. Parámetro que indica el grado de localización del proceso. Para corrosión totalmente generalizada adquiere valores cercanos a cero. Al aumentar la localización su valor aumenta (ver Anexo 1).
- Pendiente de roll off para la densidad de corriente. Es un indicador indirecto de grado de localización del proceso. Procesos generalizados producen transitorios de tipo triangular lo cual genera pendientes cercanas a -2. Para procesos más localizados – con nacimientos o muertes abruptas – presentan pendientes de -4 (ver Anexo 1).
- Resistencia a la polarización lineal. Parámetro cinético obtenido a partir de la técnica de polarización lineal (ver Anexo 1).

La frecuencia de roll – off no es informada ya que, o no puede ser apreciada o no se encuentra en el rango de Nyquist correspondiente a las condiciones experimentales.

Tabla 3.3 Serie Normal Punta del Este, probeta, cara, tiempo de exposición, potencial de corrosión
(Eo), resistencia de ruido (Rn), índice de localización (IL), resistencia a la polarización lineal (Rp) y
pendiente de roll – off (pend r.o.).

Probeta	Cara	Tiempo (meses)	Eo vs SCE (mV)	Rn (Ω-cm ²)	IL	$Rp(\Omega-cm^2)$	Pend r.o. (dec/Hz)
F4H	Arriba	12	-472	1980	0,081	22	-2,0
F8H	Arriba	24	-372	2317	0,448	89	-2,3
F12H	Arriba	36	-443	4206	0,701	413	-2,2
F16H	Arriba	48	-438	1246	0,352	103	-3,8
F20H	Arriba	12	-460	2269	0,989	22	-3,7
F24H	Arriba	12	-445	6184	0,444	36	-1,9
F4H	Abajo	12	-498	1152	0,495	71	-3,7
F8H	Abajo	24	-435	4563	0,253	35	-2,0
F12H	Abajo	36	-525	3647	0,554	20	-3,7
F16H	Abajo	48	-497	6948	0,016	82	-2,0
F20H	Abajo	12	-470	872	0,144	41	-3,4
F24H	Abajo	12	-464	5144	0,434	150	-2,1

En tabla 3.4 se presentan los resultados electroquímicos para la Serie Especial Punta del Este.

Tabla 3.4 Serie especial Punta del Este, resultados electroquímicos.

Probeta	Cara	Tiempo	Eo vs	
		(1116565)		
43	Arriba	0,5	-664	
46	Arriba	1	-628	
49	Arriba	2	-526	
52	Arriba	3	-415	
55	Arriba	5	-495	
58	Arriba	7	-456	
61	Arriba	12	-344	
64	Arriba	3	-426	
67	Arriba	3	-403	
70	Arriba	3	-412	
43	Abajo	0,5	-640	
46	Abajo	1	-651	
49	Abajo	2	-511	
52	Abajo	3	-427	
55	Abajo	5	-498	
58	Abajo	7	-472	
61	Abajo	12	-346	
64	Abajo	3	-465	
67	Abajo	3	-457	
70	Abajo	3	-454	

En tabla 3.5 se presentan los resultados electroquímicos para la Serie Normal BCAA.

Probeta	Cara	Tiempo (meses)	Eo vs SCE (mV)	Rn (Ω-cm²)	IL	$Rp(\Omega-cm^2)$	Pend r.o. (dec/Hz)
E4H	Arriba	12	-524	2482	0,094	35	-2,6
E8H	Arriba	24	-569	427	0,706	80	-3,6
E12H	Arriba	36	-553	3459	0,299	130	-1,9
E16H	Arriba	48	-542	2068	0,731	103	-2,7
E20H	Arriba	12	-491	942	0,294	41	-3,5
E24H	Arriba	12	-412	3361	0,953	74	-1,7
E4H	Abajo	12	-501	3421	0,228	77	-1,9
E8H	Abajo	24	-526	1059	0,286	75	-1,9
E12H	Abajo	36	-528	5631	0,040	72	-1,8
E16H	Abajo	48	-545	2611	0,556	95	-3,3
E20H	Abajo	12	-493	1552	0,221	30	-2,4
E24H	Abajo	12	-486	5296	0,108	85	-1,8

Tabla 3.5 Serie Normal BCAA, resultados electroquímicos.

En tabla 3.6 se presentan los resultados electroquímicos para la Primera Serie Especial BCAA.

Tabla 3.6 Primera serie especial BCAA	, resultados electroquímicos.
---------------------------------------	-------------------------------

Probeta	Cara	Tiempo (meses)	Eo vs SCE (mV)	
E8	Arriba	2	-545	
E10	Arriba	3	-542	
E13	Arriba	5	-511	
E16	Arriba	12	-472	
E8	Abajo	2	-563	
E10	Abajo	3	-539	
E13	Abajo	5	-496	
E16	Abajo	12	-438	

En tabla 3.7 se presentan los resultados electroquímicos para la Segunda Serie Especial BCAA.

		Tiempo	Eo vs SCE
Probeta	Cara	(meses)	(mV)
77	Arriba	0,5	-576
80	Arriba	1	-509
83	Arriba	2	-523
86	Arriba	3	-458
89	Arriba	5	-442
92	Arriba	7	-520
95	Arriba	12	-398
98	Arriba	3	-553
101	Arriba	3	-503
104	Arriba	3	-524
77	Abajo	0,5	-662
80	Abajo	1	-541
83	Abajo	2	-518
86	Abajo	3	-385
89	Abajo	5	-490
92	Abajo	7	-467
95	Abajo	12	-465
98	Abajo	3	-550
101	Abajo	3	-562
104	Abajo	3	-542

Tabla 3.7 Segunda serie especial BCAA, resultados electroquímicos.

En tabla 3.8 se presentan los resultados electroquímicos para la Tercera Serie Especial BCAA.

Probeta	Cara	Tiempo (meses)	Eo vs SCE (mV)	IL	Rn (Ω-cm²)	Pend r.o. (dec/Hz)
8	Arriba	1	-563	0,286	1046	-2,2
12	Arriba	2	-538	0,890	954	-2,2
16	Arriba	3	-577	0,135	5511	-3,4
20	Arriba	5	-469	0,138	12040	-3,5
24	Arriba	7	-433	0,966	1711	-3,7
28	Arriba	12	-437	0,195	1304	-3,7
32	Arriba	3	-468	0,810	10427	-2,2
36	Arriba	3	-554	0,406	2795	-3,8
40	Arriba	3	-482	0,513	1297	-3,8
8	Abajo	1	-597	0,168	1488	-3,7
12	Abajo	2	-530	0,321	498	-2,2
16	Abajo	3	-583	0,633	5526	-3,4
20	Abajo	5	-492	0,477	6830	-3,7
24	Abajo	7	-423	0,025	1507	-2,2
28	Abajo	12	-551	0,806	203	-1,9
32	Abajo	3	-490	0,082	6072	-3,0
36	Abajo	3	-548	0,182	5346	-3,8
40	Abajo	3	-526	0,522	1826	-3,1

3.3.1 Incertidumbres de resultados electroquímicos

Los estudios se realizan sobre dos cuerpos de prueba. Estas probetas se seleccionan de modo de contemplar las dos intemperies y distintos tiempos de exposición. Posteriormente se realizan estudios de variabilidad sobre una superficie decapada sin exponer. El número de repeticiones realizadas en cada estudio depende de la disponibilidad de área en la probeta analizada.

3.3.1.1 Estudio de variabilidad de los resultados según la posición de la medida en la superficie de probeta

• Estudio de variabilidad de resultados de ruido electroquímico realizado en probeta F16H (Punta del Este, 4 años de exposición), cara de arriba.

Las corridas fueron realizadas sobre distintos puntos de la superficie de la probeta (se varía tanto la posición del electrodo de trabajo como la del auxiliar), renovándose el electrolito. Para el presente estudio se realizaron 5 determinaciones. El valor crítico del estadístico *t* para 5 casos (4 grados de libertad) correspondiente al intervalo de confianza del 95% es 2,132 [4]. En la tabla 3.9 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos, el valor promedio y la desviación estándar de los resultados y el intervalo con un coeficiente de confianza del 95%. En la última fila se evalúa el cociente intervalo de confianza /valor promedio de modo de conocer la incertidumbre relativa.

Tabla 3.9 Resultados de estudio de incertidumbres de ruido electroquímico en probeta	F16H (Punta
del Este, 4 años de exposición).	

Corrida	Eo (mV)	Rn (Ω-cm²)	L	Pend ro (dec/Hz)
1	-368	53907	0,393	-1,8
2	-405	23188	0,883	-3,7
3	-401	678	0,670	-3,6
4	-372	803	0,306	-3,4
5	-400	28530	0,677	-1,8
Promedio	-389	21421	0.63	-2,8
Desviación estándar	15,2	22160	0,24	1,0
Intervalo de confianza 95%	-389±14	2,1e4±2,1e4	0,24±0,22	-2,8±0,9
Intervalo de confianza/ promedio	0,07	1.97	1,83	0,66

Salvo para la medida de potencial, en la cual el intervalo de confianza al 95%, representa el 7% del valor medido, para el resto de los parámetros, los intervalos de confianza son comparables al parámetro de medida. En el caso de la resistencia de ruido representa casi el 200% de la medida.

• Estudio de variabilidad de resultados de ruido electroquímico en probeta E20H (BCAA, 1 año de exposición), cara de arriba.

Las corridas fueron realizadas sobre distintos puntos de la superficie de la probeta, renovándose el electrolito. El valor crítico del estadístico *t* para 3 casos (2 grados de libertad), correspondiente al intervalo de confianza del 95% es 2,920. Se presentan en la tabla 3.10 los resultados obtenidos.

Tabla 3.10 Resultados de estudio de incertidumbres de ruido electroquímico en probeta E20H (BCAA, 1 año de exposición).

Corrida	Eo (mV)	Rn (Ω -cm ²)	IL	Pend ro (dec/Hz)
1	-504	942	0,234	-2.6
2	-493	1459	0.298	-3,4
3	-475	645	0,352	-3,6
Promedio	-491	1015	0,29	-3,2
Desviación estándar	12	336	0,048	0,5
Intervalo de confianza 95%	-491±12	1020±570	0,29±0,08	-3.2±0,78
Intervalo de confianza/ promedio	0,08	1,12	0,55	0,49

Si se comparan aisladamente los resultados – abstrayéndonos de intervalos de incertidumbre y las diferencias climáticas – los valores promedio obtenidos para E20H respecto a F16H, parecen ser razonables. Un menor potencial de corrosión – termodinámicamente más favorable –, una resistencia menor – mayor cinética –, y un comportamiento más generalizado (como evidencia su IL), de la probeta E20H. Este comportamiento evidencia un carácter más protectivo de la capa de productos de corrosión formada en los cuatro años de exposición para F16H. Los intervalos de confianza al 95% de E20H resultaron algo menores que para F16H, pudiéndose presumir una variabilidad menor en la capa de productos de corrosión. Igualmente las incertidumbres de los parámetros, salvo E_o , son comparables al valor promedio de determinaciones.

3.3.1.2 Incertidumbre debida al método

• Estudio de variabilidad de resultados de ruido electroquímico en material sin exponer (previamente decapado).

Para el estudio con 6 casos (5 grados de libertad) el valor crítico del estadístico t, para un intervalo de confianza del 95% es 2,015. En la tabla 3.11 se pueden observar los resultados obtenidos. En dicha tabla se agregan 2 columnas en las cuales se informa las desviaciones estándar de potencia y densidad de corriente (utilizados en el cálculo de los parámetros).

Corrida	Eo (mV)	Rn (Ω-cm ²)	IL	Pend ro (dec/Hz)	σi (mA/cm²)	σv (mV)
1	-790	4523	0,063	-3,4	0,0023	10,58
2	-795	2573	0,137	-3,0	0,0030	7,62
3	-791	2218	0,105	-3,9	0,0069	15,24
4	-785	1556	0,284	-3,4	0,0123	19,15
5	-777	1424	0,296	-3,6	0,0057	8,17
6	-799	4456	0,174	-3,2	0,0041	18,42
Promedio	-789	2792	0,18	-3,4	0,0057	12,38
Desviación estándar	7,6	1381	0,095	0,3	0,0036	6,11
Intervalo de confianza 95%	-789±7	2800±1200	0,18±0,08	-3.4±0,7	0,0057± 0,0032	12,38± 5,3
Intervalo de confianza/ promedio	0,02	0,86	0,94	0,39	1,11	0,86

Tabla 3.11 Resultados de estudio de incertidumbres de ruido electroquímico en probeta sin exponer.

Al no haber influencia de la variabilidad debida a heterogeneidad de superficie (ya que la misma no tiene productos de corrosión y es de suponer homogénea luego del decapado químico), la dispersión de los resultados corresponde al método utilizado: adquisición y tratamiento de datos.

Los intervalos de confianza resultaron: menor para E_o , similar en R_n , el doble en IL y menor en la pendiente de roll – off, si comparamos las incertidumbres relativas obtenidas respecto a la probeta E20H (tabla 3.10).

Sin embargo, la variabilidad en los parámetros calculados es muy alta, lo cual es razonable si observamos la variabilidad obtenida en el cálculo de los desvíos de corriente y potencial.

Por otra parte no es razonable los valores promedio obtenidos para la resistencia de ruido: 1020 (Ω -cm²) para E20H frente a los 2800 (Ω -cm²) de la superficie decapada. Sí es razonable índices de actividad que sugieran procesos más generalizados, el IL baja de 0,29 a 0,18. No obstante, el valor de la pendiente de roll-off no parece verse afectada.

A la luz de los resultados de estudio de incertidumbre obtenidos, concluimos que no parece conveniente (en las condiciones experimentales y de tratamiento de datos empleadas) utilizar los parámetros resistencia de ruido, índice de localización y pendiente de roll off, para caracterizar y analizar la evolución de la capa de productos de corrosión. Asimismo consideramos que el potencial de corrosión es el único parámetro, obtenido de la técnica de ruido electroquímico, que cuenta con una incertidumbre asociada razonable. Dicho parámetro – indicativo de la tendencia

termodinámica del proceso (no aportando datos cinéticos) – será utilizado en el posterior desarrollo de discusión de resultados.

En los siguientes ítems abrimos un paréntesis en el estudio de la variabilidad de los resultados electroquímicos. Intentaremos profundizar en algunos aspectos de la técnica de ruido electroquímico empleada: influencia del electrolito de trabajo, del período de muestreo y del método de remoción de tendencia. El objetivo es conocer si alguna de las condiciones experimentales o de tratamiento de datos tiene mayor responsabilidad en la excesiva dispersión encontrada, y de esta manera, estar en condiciones de proponer alguna modificación.

3.3.2 Estudio de influencia de electrolito

La metodología Micat [3] recomienda la utilización de sulfato de sodio 0,1M. Se comparan los resultados para acero decapado sin exponer, en sulfato de sodio 1M, con un período de muestreo de 0,7 s. Las corridas fueron realizadas sobre distintos puntos de la superficie de la probeta, renovándose el electrolito. Para el estudio con 4 casos (3 grados de libertad) el valor crítico del estadístico *t*, para un intervalo de confianza del 95% es 2,353. En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos.

Corrida	Eo (mV)	Rn (Ω-cm ²)	IL	Pend ro (dec/Hz)	σi (mA/cm²)	σv (mV)
1	-734	1697	0,234	-2,1	0,0083	14,15
2	-720	1622	0,085	-2,0	0,0041	6,65
3	-760	1365	0,022	-2,3	0,0011	14,41
4	-749	2308	0,137	-2,0	0,0065	14,95
Promedio	-741	1748	0,119	-2,1	0,0050	12,54
Desviación estándar	17	400	0,090	0,1	0,0031	3,94
Intervalo de confianza 95%	-741±20	1750±470	0,12±0,10	-2,1±0,2	0,0050± 0,0036	12,5± 4.6
Intervalo de confianza/ promedio	0,06	0,54	1,77	0,16	1,47	0,74

Tabla 3.12 Resultados de estudio de influencia de concentración de electrolito.

Comparando estos resultados respecto a los obtenidos con sulfato de sodio 0.1M (tabla 3.11) observamos:

- > El valor medio de potencial de corrosión y su intervalo de confianza no son afectados significativamente. Por tanto las propiedades termodinámicas del sistema no se ven afectadas frente al cambio de electrolito (sistema activo).
- > El valor de resistencia de ruido disminuye en prácticamente 1000 Ω-cm², ante el aumento de concentración de electrolito, esto revela un aumento en la cinética del proceso. El intervalo de confianza relativo a la medida disminuye de 86 % a 54 %, lo cual constituye una mejora en las condiciones experimentales.
- > Sin embargo individualmente los valores de media e intervalo de incertidumbre, de desvío estándar de potencial y densidad de corriente no parecen verse afectados por el cambio de concentración de electrolito.
- > El promedio de IL disminuye un 33% (0,18 a 0,12), indicando un proceso más generalizado. Presenta un incremento en su dispersión.

La pendiente de roll–off pasa de un promedio de –3.4 a un promedio de –2.1, con el aumento de concentración de electrolito, sugiriendo un proceso más localizado. Su intervalo de confianza en valores relativos ha disminuido.

En suma el aumento de concentración del electrolito ha mejorado el problema de la variabilidad para la mayoría de los parámetros, sin lograr resultados satisfactorios.

3.3.3 Modificación del período de muestreo

Se analiza la influencia del período de muestreo sobre los resultados estadísticos obtenidos. En la figura 3.5 se presenta la estimación espectral de densidad de corriente, mediante FFT, para períodos de muestreo de 0,05s, 0,1s y 0,7s (frecuencia de muestreo 20, 10 y 1.4 Hz, respectivamente). La duración del ensayo fue de 10 minutos (frecuencia mínima del intervalo de Nyquist: 0,017 Hz).



Figura 3.5 Estimación espectral para datos de densidad de corriente (sin remoción de tendencia) para (a) período de muestreo 0.05s, (b) 0.1s y (c) 0.7s.

Todos los espectros presentan prácticamente la misma pendiente de rodadura, aproximadamente -2,0 dec/Hz.

Comparando los espectros correspondientes a períodos de muestreo de 0,05s y 0,1s la diferencia más notoria es la oscilación. El PSD correspondiente a 0,05s es mucho más "ruidoso". El espectro correspondiente a 0,05 presenta un leve incremento de su ordenada al origen – un orden de magnitud en escala logarítmica respecto al de tiempo de muestreo 0,1s. Éste fenómeno se debe a la generación de los datos mediante submuestreo de la señal obtenida a 0,05s de período de muestreo.

En el espectro correspondiente al período de muestreo de 0,7s aparece un punto de quiebre a 4e-3 Hz (frecuencia de rodadura), por debajo límite inferior del intervalo de Nyquist, y un aumento de la potencia respecto al espectro correspondiente a 0,1s de 2 órdenes de magnitud. La diferencia encontrada

puede ser atribuida al fenómeno de *aliasing*, apareciendo la potencia de frecuencias mayores, a frecuencias más bajas, y distorsionando el espectro.

Los parámetros estadísticos de los tres conjuntos de datos generados no presentaron diferencias significativas (apenas un 0,27% en la desviación estándar), lo cual podemos apreciar en la tabla 3.13.

Concluimos que, si bien se evidencia problemas de *aliasing* a 0,7s de período de muestreo (frecuencia empleada experimentalmente), los mismos no afectan los parámetros electroquímicos informados. Por lo tanto no podemos consignar al tiempo de muestreo de 0,7s, como responsable de la variabilidad en los parámetros electroquímicos calculados.

		Desvío	
	Media de	estándar de	
Tiempo de	densidad de	densidad	Número de
muestreo	corriente	de corriente	datos
0,05	0,06541	0,00743	12000
0,1	0,06541	0,00743	6000
0,7	0,06541	0,00741	857

Tabla 3.13 Resultados de estudio de influencia de concentración de electrolito.

3.3.4 Análisis del método de remoción de tendencia

3.3.4.1 Simulación de la señal de ruido electroquímico

Para evaluar la influencia del método de remoción de tendencia sobre los resultados de ruido electroquímico obtenidos se trabaja sobre una señal simulada. En la figura 3.6 se muestra el ruido simulado – de distribución normal, centrada en cero y desvío estándar 0,5 – al cual se superponen las distintas tendencias simuladas (figura 3.6 (b)).

De esta manera podemos conocer en cada punto la influencia de las dos componentes (ruido y tendencia) y evaluar los métodos de tratamiento de datos que emplearemos sobre la señal simulada.



Figura 3.6 Simulación de señal de ruido electroquímico para estudio de influencia de método de remoción de tendencia.

(a) Ruido simulado de distribución normal centrada en cero y dispersión 0,5 (b) Tendencia superpuesta.

En la figura 3.7 se muestran los espectros, como densidad de potencia espectral contra frecuencia, del ruido simulado y de la señal simulada (ruido + tendencia), para el caso de tendencia Curva 1. Se puede apreciar la influencia de la tendencia en las frecuencias bajas del espectro, con un marcado aumento de la potencia en esa zona.



Figura 3.7 Estimación espectral (densidad espectral de potencia contra frecuencia), mediante FFT, de (a) ruido simulado (b) señal simulada por superposición de Curva 1.

3.3.4.2 Variabilidad debida a la remoción de tendencia

Ruido Simulado

Se aplica el método de remoción de tendencia polinómico a las distintas curvas simuladas. A los residuos obtenidos se les calcula la media y desviación estándar, los cuales se informan en la tabla 3.14. Como dato comparativo se calcula la media y desvío estándar del ruido simulado.

s señ	iales simuladas (igual ru	uido, distinta tendencia)	
	Tendencia	Desv. Est.	Media (x)
	Curva 1	0,50341	2,39e-12
	Curva 2	0,55924	-4,20e-12
	Curva 3	1,86893	2,77e-11
	Curva 4	0.51482	1.00e-11

0.50427

Tabla 3.14 Desvío estándar y media de residuos obter	nidos luego de aplicar método polinómico a
distintas señales simuladas (igual ruido, distinta tender	ncia).

Debido a que el número de datos del ruido simulado es finito, la media y desvío estándar se apartan levemente de los valores nominales (0, 0.5).

-3,14e-5

A partir de los resultados mostrados en la tabla 3.14, podemos concluir que el método de remoción de tendencia utilizado (residuos respecto a polinomio de grado 9) es fuertemente dependiente de la curva de tendencia simulada. Si bien la media obtenida en todos los casos es muy cercana a cero, los valores de desvío obtenidos están apartados del ruido original, salvo en el caso de la aplicación a las tendencias Curva 1 y Curva 2. La tendencia en los datos electroquímicos experimentales se atribuye a la humectación de la superficie, disolución de algún producto o contaminante, teniendo poca, o ninguna, vinculación con los fenómenos analizados por la técnica de ruido [5, 6] (ver Anexo 3, curvas experimentales en ensayo de acero decapado, observar la variabilidad de tendencias presentadas). Por tanto concluimos que el método de remoción por ajuste polinómico no es recomendable, ya que depende

fuertemente de la curva de tendencia y que probablemente sea responsable de la dispersión obtenida en los resultados.

En el siguiente ítem se comparan algunos métodos de remoción de tendencia de manera de proponer una mejora en el sistema de tratamiento de datos utilizados.

3.3.4.3 Métodos de remoción de tendencia

Se aplican distintos métodos de remoción de tendencia sobre la señal simulada obtenida a partir de la tendencia *Curva* 3 (la cual tuvo los resultados con diferencias mayores con la aplicación del método polinómico) y ruido normal de media cero y desvío 0,5 estándar (ver figura 3.8).



Figura 3.8 Simulación de señal de ruido electroquímico para estudio de influencia de método de remoción de tendencia. (a) Ruido simulado de distribución normal centrada en cero y dispersión 0,5 y tendencia Curva 3 (b) Estimación espectral.

• Método 1: Ajuste polinómico por mínimos cuadrados.

Al aplicar esta técnica, el ruido se obtiene por diferencia entre los valores de la señal simulada y los predichos por el modelo. En la figura 3.9 se puede observar los datos de ruido obtenidos mediante la aplicación del método de ajuste polinómico y la densidad espectral de potencia de los mismos. Se puede apreciar que el ruido resultante presenta una tendencia y es no randómico.



Figura 3.9 (a) Ruido obtenido luego de aplicación de método de ajuste polinómico a señal simulada y (b) estimación FFT de densidad espectral de potencia de dichos datos.

• Método 2: Remoción por filtro diferencia hacia atrás.

El ruido se obtiene por diferencia entre un dato y el dato anterior. En la figura 3.10 se muestra los datos de ruido obtenidos mediante éste método y la densidad espectral de potencia de los mismos. El ruido obtenido (figura 3.10(a)) no presenta una tendencia.



Figura 3.10 (a) Ruido obtenido luego de aplicación de método de filtro de diferencia hacia atrás a señal simulada y (b) estimación FFT de densidad espectral de potencia de dichos datos.

Método 3: Filtro Butterworth

Aplicación de filtrado pasa–alto de Matlab®, utilizando orden uno y frecuencia de corte 0,01 Hz (corte elegido por examen visual de espectro del ruido y señal simulada –ver figura 3.8–). En la figura 3.11 se aprecia el ruido obtenido y su estimación espectral, luego de la aplicación del filtro Butterworth. El mismo se presenta como no randómico, con una tendencia en la región donde se encontraba el pico (1000 segundos).



Figura 3.11 (a) Ruido obtenido luego de aplicación filtro Butterworth a señal simulada y (b) estimación FFT de densidad espectral de potencia de dichos datos.

 Método 4: Ajuste de segmentarias cúbicas a puntos correspondientes a medianas de intervalos.

Se divide el conjunto de datos en intervalos de igual longitud, se calculan las medianas en cada uno de los intervalos (puntos medianos), y se traza una segmentaria cúbica natural entre los puntos medianos. El ruido obtenido y su correspondiente estimación espectral obtenidos por el presente método pueden apreciarse en la figura 3.12. El ruido obtenido se presenta como de naturaleza randómica.



Figura 3.12 (a) Ruido obtenido luego de aplicación de método ajuste de segmentarias cúbicas a puntos medianas de intervalos a señal simulada y (b) estimación FFT de densidad espectral de potencia de dichos datos.

3.3.4.4 Evaluación de los métodos de remoción de tendencia utilizados

En la tabla 3.15 se presentan el valor medio y los desvíos estándar de las poblaciones obtenidas, así como de la señal simulada y el ruido simulado original como dato de comparación.

Ruido	Desv. Est.	Media (x)
Ruido Simulado	0,50427	-3.14e-5
Método1	1,86893	2,77e-11
Método2	0,70870	2,60e-4
Método3	0,64894	-7,86e-3
Método4	0,63090	-1,19e-3

Tabla 3.15 Resultados	estadísticos	de método	os de re	emoción de	tendencia
1 40/4 0.101 (0004)(4400	001001010000				01100101010

Los cuatro métodos aplicados obtienen una remoción de tendencia efectiva, siendo los valores promedio de los residuos obtenidos cercanos a cero. Sin embargo los métodos propuestos han producido un cambio en la dispersión, lo cual es apreciable comparando los desvíos estándar respecto al del ruido simulado. El método cuatro presenta una diferencia del 27 % respecto a los desvíos estándar, siendo este método el que presentó mejores resultados en este sentido.

Analizando los espectros podemos apreciar en qué intervalo de frecuencia ha influido más la remoción aplicada.

El espectro del ruido simulado (figura 3.7) es blanco (independiente de la frecuencia) con una potencia de aproximadamente 10^{-7} .

El método 1 (ajuste polinómico, figura 3.9) no ha sido efectivo en la remoción de tendencia, como se puede apreciar a frecuencias menores a 0.01Hz (figura 3.9 (b)). Inclusive el método aporta potencia entre 0.01 y 0.03 Hz lo cual se explica por la creación de una deriva en el ruido calculado (figura 3.9 (a)).

El método 2 (diferencia hacia atrás, figura 3.10) produjo una reducción de potencia en el entorno de frecuencias de 0.003 y 0.01 Hz, respecto al ruido original. Para frecuencias altas hay un aumento de potencia llegando a valores de 10⁻⁶. Este aumento compensa la disminución de potencia antes mencionada, originando el aumento del desvío.

El método 3 (Butterworth, figura 3.11) no fue capaz de eliminar totalmente la potencia debida a la deriva, generando un ruido no randómico, no alterando la potencia a frecuencias altas.

El método 4 origina un espectro prácticamente blanco de potencia $10^{-7} - 10^{-8}$, con un pico en el intervalo 0.06-0.1 Hz, cuyo máximo alcanza una potencia de aproximadamente 10^{-6} . A la presencia de este pico se atribuye el aumento del desvío estándar.

Los desvíos estándar presentados serían utilizados posteriormente para el cálculo de los índices electroquímicos, por lo que los resultados presentados cuestionan la aplicabilidad de los métodos de remoción de tendencia utilizados. El método 4 presenta el mejor comportamiento (aunque un error en el desvío de 27%), estando actualmente en su modificación de manera de obtener un mejor ajuste: modificación del paso entre nodos, haciendo que dicho intervalo sea variable.

La simulación de la señal es un aspecto que afecta notoriamente a los métodos de remoción aplicados. Hemos utilizado ruido de distribución normal. Esta elección se debió a motivos de simplicidad en la generación y posterior evaluación. Sin embargo, dista mucho el ruido electroquímico experimental del ruido normal generado. Se abre esta faceta de investigación, ya que desconocemos si la generación artificial de transitorios supondrá, mayores o menores desafíos a los métodos de remoción de tendencia. La simulación de la tendencia ha resultado un aporte novedoso del presente trabajo ya que en trabajos similares se aplican derivas lineales, que resultan relativamente fácilmente removibles: métodos de remoción de tendencia como el polinómico, que presentan un buen comportamiento respecto a derivas lineales no resultaron efectivos con las tendencias ensayadas [6].

3.3.5 Estudio de variabilidad de resultados de resistencia a la polarización lineal

Ésta técnica es realizada independientemente de la técnica de ruido electroquímico. Se estudia su variabilidad en una probeta seleccionada de modo de poder comparar respecto a los resultados de ruido. Los ensayos son realizados – una hora de sumergencia – en probeta E20H (BCAA, 1 año de exposición), cara de arriba. Las corridas fueron realizadas sobre distintos puntos de la superficie de la probeta, renovándose el electrolito. El valor crítico *t* para 3 casos (2 grados de libertad), con un intervalo de confianza del 95% es 2,92. En la tabla 3,16 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.16 Resultados de estudio de incertidumbres de resultados de resistencia a la polarización lineal en probeta E20H (BCAA, 1 años de exposición).

Corrida	$Rn (\Omega - cm^2)$
4	NP (32-0117)
	86,5
2	117,6
3	79,1
Promedio	94,4
Desviación	20
estandar	
Intervalo de confianza 95%	94±34
Intervalo de confianza/ promedio	0,73

El valor medio de la resistencia es de 94 Ω -cm², menor a los 1015 Ω -cm² obtenidos para la técnica de ruido (ver tabla 3.10). La diferencia importante en los valores de resistencia obtenidos, se explica en diferente naturaleza de los métodos de medida empleados. En tanto en la técnica de ruido se deja la chapa en condiciones de corrosión libre, en la resistencia a la polarización se polariza externamente al electrodo.

La variabilidad promedio obtenida para resistencia a la polarización lineal es menor a la obtenida para resistencia de ruido – 112% –, medido en igual probeta. Sin embargo el intervalo de confianza hallado es de 73% del valor informado. La alta dispersión hallada en los valores de resistencia a la polarización, impiden su discusión posterior.

3.4 Resultados Mössbauer

Todos los espectros obtenidos presentan similares características exhibiendo un definido doblete central y sextete magnético difuso. En la figura 3.13 (a) se puede observar el espectro correspondiente a la probeta 65 cara de abajo (Punta del Este, 3 meses de exposición). La parte no magnética del espectro es analizada asumiendo la existencia de dos dobletes superpuestos. El primero de ellos – con desplazamiento isomérico (IS) de $0,36 - 0,37 \text{ mms}^{-1}$ y desdoblamiento cuadrupolar (QS) de $0,52 \text{ mms}^{-1}$ –, es asociado a la presencia de lepidocrocita y goethita paramagnética [7]. No es posible la cuantificación de la concentración relativa de estas dos fases ya que sólo se realizaron las medidas a temperatura ambiente (por debajo de su temperatura Debye la goethita paramagnética adquiere actividad magnética). El segundo doblete corresponde a ferrihidrita, con IS de $0,35 \text{ mms}^{-1}$ y QS mayor al anterior: $0,80 - 0,88 \text{ mms}^{-1}$ [8].



Figura 3.13 (a) Espectro Mössbauer y (b) distribución de campo magnético de goethita, para probeta 65 cara de abajo, correspondiente a Punta del Este 3 meses de exposición.

La parte magnética del espectro fue ajustada utilizando dos distribuciones de campo – HMFD –. Al tener los valores de QS un alto intervalo de incertidumbre, no se realiza su ajuste, fijándose a valores de literatura: -0,26 mms⁻¹ para goethita y 0,05 mms⁻¹ para maghemita. El primer HMFD presenta un campo magnético cuya distribución de probabilidad se encuentra en el rango de 10 a 36 T y desplazamiento isomérico de 0,32-0,34 mms⁻¹, ver figura 3.13 (b). Esta distribución de campo confirma la presencia de goethita [7]. La distribución de probabilidad presenta una gran dispersión en todos los casos estudiados, con la presencia de varios máximos relativos. El tamaño relativo de dichos máximos locales se intentó relacionar al tiempo de exposición, sin resultados satisfactorios.

El segundo HMFD – fuera de escala en la figura 3.13 (b) – se encuentra en el rango de 46 a 51 T, teniendo un IS de 0,37 mms⁻¹. La distribución de probabilidad de campo presenta un pico ancho a 49 T, el cual puede atribuirse a maghemita [8]. El mencionado pico a 49 T, en algunas probetas, presenta un hombro, el cual se puede atribuir a una pequeña concentración de magnetita. La cuantificación de estas dos fases no es posible realizarla mediante espectroscopía Mössbauer.

Las distribuciones de campo – no bien definidas, anchas y con máximos locales – hacen pensar en una cristalografía no bien definida (la cual varía en el espacio), con algunas configuraciones más probables, de tamaño de partícula pequeño, aumentando los efectos de borde, y por tanto el achatamiento de los picos.

En las tablas siguientes (tablas 3.17 - 3.22) se presentan los resultados de análisis de los productos de corrosión por la técnica de espectrometría Mössbauer, para las diferentes series de exposición. Los resultados se presentan como porcentaje de productos.

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
F4	12	Arriba	26,7	10,1	37,5	25,8
F4	12	Abajo	24,9	6,5	44,6	24,0
F8	24	Arriba	35,1	23,2	41,6	<0,5
F8	24	Abajo	31,8	15,2	53,0	<0,5
F12	36	Arriba	29,0	20,5	22,2	28,1
F12	36	Abajo	41,2	24.5	20,4	13,8
F16	48	Arriba	30,7	22,3	24,0	22,9
F16	48	Abajo	32,4	34,7	13,0	20,0
F20	12	Arriba	35,8	23,8	40,4	<0,5
F20	12	Abajo	33,0	18,5	48,5	<0,5
F24	12	Arriba	27,4	16,4	44,5	11,8
F24	12	Abajo	25,3	11,9	35,0	27,8

Tabla 3.17 Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión por espectrometría Mössbauer para la serie normal Punta del Este.

Tabla 3.18 Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión por espectrometría Mössbauer para la serie especial Punta del Este.

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
44	1	Arriba	13,8	1,8	60,4	23,9
44	1	Abajo	15,4	2,0	52,7	29,8
45	1	Arriba	15,6	2,4	58,9	23,0
45	1	Abajo	15,3	2,9	48,3	33,5
47	2	Arriba	20,6	5,6	41,7	32,1
47	2	Abajo	19,2	11,4	49,0	20,3
48	2	Arriba	20,0	5,7	46,9	27,4
48	2	Abajo	19,2	8,9	50,2	21,6
51	3	Arriba	21,6	7,7	50,3	20,4
51	3	Abajo	21,3	7,9	47,0	23,7
53	5	Arriba	17,4	3,8	52,8	25,9
53	5	Abajo	19,6	14,4	38,9	27,0
56	7	Arriba	20,3	5,0	43,0	31,6
56	7	Abajo	22,3	12,1	34,3	31,2
59	12	Arriba	32,1	23,5	22,0	22,3
59	12	Abajo	31,1	11,4	20,5	19,1
62	3	Arriba	18,7	10,6	42,4	28,2
62	3	Abajo	21,5	12,2	42,2	24,1
65	3	Arriba	32,1	24,6	20,2	23,1
65	3	Abajo	33,7	26,5	19,2	20,6
68	3	Arriba	19,0	6,7	44,9	29,3
68	3	Abajo	21,4	10,0	40,1	28,5

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
E4	12	Arriba	20,6	<0,5	61,8	17,6
E4	12	Abajo	21,3	1,3	54,3	23,1
E8	24	Arriba	26,6	1,4	51,2	20,7
E8	24	Abajo	26,9	1,9	46,8	24,3
E12	36	Arriba	33,3	1,8	44,9	20,0
E12	36	Abajo	32,8	1,8	44,7	20,7
E16	48	Arriba	27,4	2,8	48,6	21,1
E16	48	Abajo	34,1	3,8	42,5	19,6
E20	12	Arriba	24,1	<0,5	51,2	24,6
E20	12	Abajo	27,7	2,8	44,9	24,5
E24	12	Arriba	23,5	<0,5	55,5	21,0
E24	12	Abajo	27,4	<0,5	50,6	21,9

Tabla 3.19 Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión por espectrometría Mössbauer para la serie normal BCAA.

Tabla 3.20 Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión mediante técnica de espectrometría Mössbauer para la primera serie especial BCAA.

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
E9	2	Arriba	35,8	22,5	29,5	12,2
E9	2	Abajo	40,4	29,5	23,8	6,3
E12	3	Arriba	34,3	10,7	34,6	20,5
E12	3	Abajo	35,0	13,6	29,4	22,0
E15	5	Arriba	33,9	9,6	31,4	25,0
E15	5	Abajo	31,3	9,6	35,2	23,9
E18	12	Arriba	35,2	16,4	33,4	15,0
E18	12	Abajo	38,8	19,2	25,2	16,7

Tabla 3.21	Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión mediante
técnica de	espectrometría Mössbauer para la segunda serie especial BCAA.

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
77	0,5	Arriba	8,7	2,0	62,4	26,9
77	0,5	Abajo	8,62	2,12	67,83	21,43
80	1	Arriba	11,0	<0,5	69,9	19,1
80	1	Abajo	10,79	<0,5	65,3	23,9
83	2	Arriba	50,0	<0,5	25,2	24,8
83	2	Abajo	26,1	35,0	32,6	6,3
86	3	Arriba	11,5	1,3	62,0	25,2
86	3	Abajo	15,5	1,9	51,4	31,2
89	5	Arriba	16,2	<0,5	50,3	33,5
89	5	Abajo	25,9	<0,5	42,5	31,6
92	7	Arriba	18,3	4,3	46,7	30,7
92	7	Abajo	21,8	9,0	37,1	32,0
95	12	Arriba	19,7	8,2	49,1	23,0
95	12	Abajo	28,0	17,1	32,1	22,8
98	3	Arriba	26,2	19,4	30,3	24,0
98	3	Abajo	22,3	15,3	36,0	26,4
101	3	Arriba	11,4	6,9	51,5	30,2
101	3	Abajo	7,9	0,8	63,4	27,9
104	3	Arriba	13,3	3,2	56,1	27,3
104	3	Abajo	12,6	3,9	52,3	31,1

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
8	1	Arriba	14,9	4,6	46,3	34,2
8	1	Abajo	16,4	7,2	44,5	31,8
12	2	Arriba	27,5	16,5	30,3	25,7
12	2	Abajo	24,9	13,0	35,2	26,8
16	3	Arriba	31,5	18,0	27,2	23,3
16	3	Abajo	26,5	14,1	28,9	30,5
20	5	Arriba	29,3	16,4	31,5	22,8
20	5	Abajo	19,8	7,5	41,0	31,6
24	7	Arriba	29,9	13,9	32,0	24,2
24	7	Abajo	19,9	3,4	48,5	28,2
28	12	Arriba	23,9	5,7	40,1	30,3
28	12	Abajo	39,9	16,1	24,6	19,4
32	3	Arriba	15,4	4,1	41,6	38,9
32	3	Abajo	20,8	9,4	32,7	37,2
36	3	Arriba	18,2	3,1	45,8	33,0
36	3	Abajo	18,2	6,0	43,8	32,0
40	3	Arriba	21,0	2,4	45,5	31,1
40	3	Abajo	22,7	6,6	36,8	34,0

Tabla 3.22 Resultados – expresados en porcentaje – de estudio de productos de corrosión por espectrometría Mössbauer para la tercera serie especial BCAA.

3.4.1 Estudio de repetibilidad de resultados y estimación de incertidumbre en resultados de estudio Mössbauer

3.4.1.1 Estudio de la variación de concentración de productos de corrosión para muestras almacenadas 4 años en desecador y sin incidencia de luz directa

En la tabla 3.23 se muestran los resultados obtenidos para la probeta 104, perteneciente a la tercera serie especial, BCAA. Las primeras dos filas presentan los resultados obtenidos inmediatamente retirados los cuerpos de prueba. Las dos últimas filas presentan resultados obtenidos tras cuatro años de almacenamiento. Los mismos muestran una escasa variabilidad (en concentración de goethita un 8,1%, para 104 cara de abajo), comprobando la detención del proceso corrosivo en las condiciones de almacenamiento (ver 3.4.1.3 variabilidad para distintos puntos de la misma probeta).

Probeta	Tiempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
104	3	Arriba	13,3	3,2	56,1	27,3
104	3	Abajo	26,5	10,3	42,3	20,9
104	3	Arriba	12,6	3,9	52,3	31,1
104	3	Abajo	18,4	5,8	49,0	26,8

Tabla 3.23 Estudio de variabilidad de resultados Mössbauer.

3.4.1.2 Repetibilidad en distintas probetas de la misma tanda de la misma serie (igual tiempo y condiciones de exposición)

En la tabla 3.24 se muestran resultados para pares de probetas de la misma serie, los cuales han sido expuestos en idénticas condiciones. En dicha tabla figura el código de probeta y entre paréntesis el par correspondiente.

Probeta	liempo (meses)	Cara	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
F8H	24	Arriba	47,7	26,0	23,1	3,2
F5H (F8H)	24	Arriba	35,1	23,2	41,6	<0.05
F12H	36	Arriba	42,4	22,2	29,2	6,2
F9H (F12H)	36	Arriba	29	20,5	22,2	28,1

Tabla 3.24 Estudio	de variabilidad	de resultados	Mössbauer.
	ao ranaomaaa	aonooanaaoo	

Para las probetas F5H y F8H, F9H y F12H los resultados, expresados por ejemplo en porcentaje paramagnéticos: lepidocrocita más ferrihidrita, presentan una variación de aproximadamente un 20%.

No es posible evaluar cuantitativamente una incertidumbre correspondiente a la variabilidad considerada, debido al escaso número de réplicas con que se cuenta.

3.4.1.3 Estudio de variabilidad de resultados Mössbauer para distintos puntos de la superficie de una misma probeta

Los resultados obtenidos en el estudio realizado en probeta F16H (Punta del Este, 4 años de exposición), cara de arriba, pueden observarse en la tabla 3.25. El estadístico *t* para 4 repeticiones es 2,132.

	Goethita	Maghemita	Lepidocrocita	Ferrihidrita
Izquierda arriba	41,65	29	24,7	4,5
Derecha abajo	51,9	19,15	24,8	4,12
Derecha medio	49,5	18,7	27,3	4,4
Izquierda medio	49,3	22,3	25,5	2,9
Promedio	48,1	22,3	25,6	4,0
Desviación estándar	3,8	4,1	1,2	0,7
Intervalo de confianza 95%	48,1±4,0	22,3±4,4	25,6±1,3	4,0±0,8
Intervalo de confianza/promedio	0,19	0,43	0,10	0,38

Tabla 3.25 Estudio de variabilidad de resultados Mössbauer.

Los resultados presentados en la tabla 3.25, *derecha medio* e *izquierda medio* sugieren que, si bien hay una gran heterogeneidad a nivel de superficie (ver Estudio Morfológico más adelante en el presente capítulo), los mismos no se trasladan a los resultados de Mössbauer. La heterogeneidad es a nivel ultramicro (20 nm), en tanto para realizar el estudio Mössbauer, realizamos un raspado de aproximadamente 1-2 cm², por tanto se trata de resultados integrales en superficie.

Sí existen diferencias relativamente importantes entre las condiciones en la parte superior e inferior de la probeta (las mismas están inclinadas 45°). Es de suponer mayor tiempo de humectación de la parte inferior y es factible el lavado de contaminantes y arrastre selectivo de productos de corrosión. Igualmente la incertidumbre de los resultados de los componentes mayoritarios aparece – comparando con otros resultados experimentales – como razonable: 19% y 10% de variabilidad relativa para goethita y lepidocrocita respectivamente. La variabilidad relativa de maghemita es de 43%.

3.5 Resultados DRX



Figura 3.14 Difractogramas obtenidos para muestras 46 y 55 (Punta del Este, serie especial, 2 y 7 meses respectivamente) y E12H (BCAA, 3años de exposición)

Todos los difractogramas (de ambos ambientes y distintos tiempo de exposición) de las muestras ensayadas, presentan características similares: picos anchos con una muy baja relación señal/ruido. Esta característica de los espectros puede ser asignada a la pobre cristalinidad de los productos de corrosión formados. Es posible identificar la presencia de lepidocrocita – 36,3°, 43,2° [9] –, tal vez explicada por su alta concentración, de acuerdo a los análisis Mössbauer. No son apreciados los picos característicos de goethita en ninguno de los espectros DRX obtenidos. La falta de picos de goethita indicaría que el doblete Mössbauer de IS 0,36 – 0,37 mms⁻¹ correspondería, al menos mayoritariamente, a lepidocrocita. En la figura 3.14 se puede apreciar un difractogramas obtenidos, observándose las características mencionadas, así como la deriva de la línea de base debida a la fluorescencia del hierro metálico.

3.6 Estudio morfológico

3.6.1 Lupa

En una etapa inicial del trabajo se realizó sobre algunas probetas observaciones mediante lupa estereoscópica – de 10X a 75X – (no se continuó por lo costoso del registro fotográfico). Dicho tipo de observación es ilustrativa de la superficie. Tiene como ventaja sobre el SEM, la posibilidad de observar los colores de los productos de corrosión, la amplificación es suficiente, teniendo como desventaja sobre el microscopio electrónico la menor profundidad de campo, lo cual dificulta el enfoque con superficies con grandes diferencias de altura. En estas observaciones se distingue la gran heterogeneidad de la superficie: metal desnudo, productos desprendido en capas, gránulos de distinto tamaño y color –amarillo, gamas de ocres, rojizos, negro–, valles, protuberancias y pozos.



Figura 3.14 Microfotografía obtenida mediante lupa de superficie de probeta F20HX, magnificación 150x



Figura 3.15 Microfotografía obtenida mediante lupa de superficie de probeta F20HX, magnificación 150x

3.6.2 MEB

La visualización de la superficie está en fase con los resultados analíticos obtenidos tanto por Mössbauer como por DRX. En todos los cuerpos de prueba podemos observar la presencia de productos de corrosión de forma amorfa, esto es: sin una estructura cristalina típica definida. Aparece en algún caso la presencia de regiones con cristales – escamas o agujas – definidos, cuya dimensión es siempre menor a 20 nm.

Se obtienen fácilmente imágenes sin efectuar recubrimiento previo del cuerpo de prueba, lo que estaría destacando la naturaleza no aislante de los productos formados.

El estudio morfológico completo se incluye en el Anexo 3. El mismo contiene el registro fotográfico de las probetas y el estudio de microscopía mediante MEB.

A efectos ilustrativos se presentan a continuación imágenes representativas de dicho estudio a distintas magnificaciones (ver figura 3.16).





Figura 3.16 Microfotografías MEB correspondientes a probeta E6 (BCAA, 1 mes de exposición) cara de arriba. Magnificaciones de 40X, 500X y 1000X.

3.6.3 Registro fotográfico de probetas

Se realizó un registro fotográfico digital mediante Scanner. La evolución visual a nivel macro es importante para reafirmar conclusiones del proceso de corrosión. Dicha evolución no es posible verla a nivel microscópico ya que se pierde perspectiva general. En la figura 3.17 se puede apreciar la evolución de la serie especial Punta del Este. Se puede apreciar la formación de una capa de productos de corrosión de tonos amarillentos que evolucionan a pardos. Dicha evolución parecería tener retrocesos, probablemente debida a desprendimiento de capas de productos. Los desprendimientos pueden ser debidos a falta de adherencia de los productos de corrosión y/o a factores erosivos.





Figura 3.17 Relevamiento fotográfico de Serie Especial Punta del Este, cara de arriba. Probetas 43, 46, 49, 52, 55, 58 y 61. Al pie de foto meses de exposición.

3.7 Análisis de transformación de productos de corrosión a través de resultados electroquímicos y Mössbauer

3.7.1 Punta del Este – Serie Normal

En la figura 3.18 se presenta la evolución del potencial de corrosión respecto al tiempo para Serie Normal Punta del Este. Los potenciales de corrosión se encuentran por debajo de –250 mV vs SCE, límite arbitrario fijado en bibliografía para condiciones de actividad de la superficie. Dichos potenciales se encuentran a lo largo de la serie oscilando en el entorno de los –450mV, aumentando hacia los 24 meses para posteriormente bajar a los 36 meses y posteriormente incrementar su valor hacia el final de la serie. Los potenciales correspondientes a la cara de abajo presentan valores levemente inferiores a los correspondientes a la cara de arriba, siendo esta diferencia mínima en las repeticiones anuales; igualmente los valores de potencial están en el entorno de –450 mV.



Figura 3.18 Potencial de corrosión para serie normal Punta del Este, (a) serie de exposición (b) repeticiones de un año. (•) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

En los diagramas ternarios de la figura 3.19 se puede observar la evolución de la concentración de productos de corrosión, con el tiempo en meses como parámetro, para cara de arriba y abajo. En los tres ejes se representa la concentración de goethita (eje inferior), fases paramagnéticas – lepidocrocita + ferrihidrita – (eje arriba – izquierda) y fases con estructura tipo espinela – maghemita + magnetita – (eje arriba derecha). La elección del agrupamiento de fases tiene su explicación en la semejanza de características de los espectros Mössbauer [10].

La dirección de las líneas secundarias corresponde a la continuación de los segmentos que cortan a los ejes. Por ejemplo en la figura 3.19 (a), en cara de abajo 12 meses (el punto inferior y más a la izquierda) corresponde a una concentración de goethita de 24.9%, de fases paramagnéticas de 68.6% y de fases espinela 6.5% (dirección de lectura indicada con flechas). Nótese que la suma de concentraciones en este tipo de diagrama debe corresponder a 100%.



Figura 3.19 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagramas ternarios –Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro para Serie Normal Punta del Este (a) serie de exposición (b) repeticiones de un año. (\bullet) Cara de arriba (\circ) Cara de abajo.

Salvo para el caso de cara de arriba 24 meses, se puede observar una tendencia con el tiempo a una disminución de las fases paramagnéticas y un aumento de las fases goethita y tipo espinela.

No hay un patrón definido de evolución de concentración de productos de corrosión entre cara de arriba y abajo. La diferencia entre caras parece ser mayor –en concentración de productos de corrosión – a mayores períodos de exposición.

Las concentraciones de los productos de corrosión en las repeticiones anuales no presentan demasiada variación (máximo de 8% en goethita) teniendo la cara de abajo valores superiores de fases paramagnéticas.

3.7.2 Punta del Este – Serie especial

En la figura 3.20 y 3.21 se aprecian los potenciales de corrosión y porcentaje de productos de corrosión, para Serie Especial Punta del Este y repeticiones de tres meses para el estudio de la influencia de la estación climática en la fase inicial del proceso de corrosión.

Los potenciales de corrosión presentan una clara evolución de valores desde –650 mV (aproximadamente el potencial de hierro desnudo) hasta llegar a valores de cercanos a –350 mV hacia el año de exposición. La evolución es rápida al principio de la exposición alcanzando una meseta hacia el final del año. Este comportamiento es atribuíble a la formación de una capa de productos de corrosión, la cual modifica las características electroquímicas de la superficie. La capa de productos de corrosión actúa como barrera al pasaje de agua, poluentes y productos. Sin



Figura 3.20 Potencial de corrosión para serie especial Punta del Este, (a) serie de exposición (b) repeticiones de estudio de estacionalidad. (•) Cara de arriba (○) Cara de abajo.



Figura 3.21 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagramas ternarios –Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro, para serie especial Punta del Este (a) serie de exposición (b) repeticiones de estudio de estacionalidad. (♦) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

embargo este efecto de protección no es suficiente y la superficie sigue siendo activa frente al fenómeno corrosivo, como revelan los valores de potencial encontrados.

No se aprecian diferencias significativas entre los potenciales de las caras, salvo los determinado para 7 meses.

Las concentraciones de productos de corrosión, muestran una evolución con el tiempo, desde valores iniciales de aproximadamente 85% de fases paramagnéticas, con aumento de las otras dos fases. Hacia el año de exposición la concentración de fases paramagnéticas es de aproximadamente 50 %.

En el estudio de influencia de estacionalidad, los potenciales se encuentran en el entorno de -450 mV, observándose potenciales levemente mayores para la cara de arriba. Salvo para *Verano*, cuya concentración de fases paramagnéticas es aproximadamente un 40%, las otras repeticiones presentan una concentración en el entorno del 75 – 60%. No se presenta en estos casos diferencia apreciable de comportamiento entre las caras.

3.7.3 BCAA – Serie Normal

En la figura 3.22 se representan gráficamente los valores potencial de corrosión para Serie Normal Antártica. Los valores son algo menores que para la serie normal Punta del Este, estando en el entorno de –600 a –650 mV, lejanos al límite mencionado de –250 mV. No se presenta una evolución marcada durante los 48 meses de exposición. El potencial de la cara de abajo es, hasta los tres años de exposición, levemente superior al de la cara de arriba.

La concentración de los productos de corrosión, ver figura 3.23, se agrupa en una pequeña región del diagrama – alrededor de 75% de paramagnéticos, un 25% de goethita y cantidades despreciables de fases tipo espinela –. Hacia los 4 años hay un pequeño incremento de goethita. Las repeticiones anuales presentan comportamientos similares.



Figura 3.22 Potencial de corrosión para Serie Normal BCAA, (a) serie de exposición (b) repeticiones de un año. (\bullet) Cara de arriba (\circ) Cara de abajo.


Figura 3.23 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagramas ternarios – Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro para Serie Normal BCAA (a) serie de exposición (b) repeticiones de un año. (♦) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

3.7.4 BCAA – Primera Serie Especial

Los potenciales evolucionan desde –550 mV para los dos meses de exposición, alcanzando valores de –450 mV para el final de la serie (ver figura 3.24). Las concentraciones representadas en el ternario de la figura 3.25, no presentan un comportamiento definido, disminuyendo en fases espinela desde los valores correspondientes a 2 meses, hasta los 5 meses y luego una recuperación para los 12 meses de exposición. No se presentan diferencias significativas ni en potenciales, ni en porcentaje de productos entre cara de arriba y abajo.



Figura 3.24 Potencial de corrosión para Primer serie especial BCAA. (\blacklozenge) Cara de arriba (\bigcirc) Cara de abajo.



Figura 3.25 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagrama ternario –Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro, para primer serie especial BCAA. (•) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

3.7.5 BCAA – Segunda Serie Especial

Los potenciales de corrosión presentan la evolución ya vista desde –650 mV para el inicio de la serie a aproximadamente –450 mV (figura 3.26(a)). Los productos de corrosión evolucionan de concentraciones de 100 % de fases paramegnéticas con un aumento posterior de las fases goethita y tipo espinela. A los dos meses de exposición se presentan valores excepcionalmente altos de las fases antes mencionadas, como se puede ver en la figura 3.27 (a). Para los tres meses de exposición los valores presentan valores similares a los de 1 mes (es factible un problema de contaminación en las determinaciones de 2 meses).



Figura 3.26 Potencial de corrosión para segunda serie especial BCAA, (a) serie de exposición (b) repeticiones de estudio de estacionalidad.
(♦) Cara de arriba (○) Cara de abajo.



Figura 3.27 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagramas ternarios –Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro para segunda serie especial BCAA (a) serie de exposición (b) repeticiones para estudio de estacionalidad. (•) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

En el estudio de estacionalidad los potenciales se encuentran alrededor de –500 mV salvo para la experiencia iniciada en verano cuyo potencial es algo mayor, –400 para cara de abajo y –450 mV para cara de arriba (ver figura 3.26 (b)). Las concentraciones de productos de corrosión presentan comportamientos similares, salvo el inicio correspondiente a otoño, mayor en goethita y fases tipo espinela. La exposición de otoño y la correspondiente a 2 meses no coinciden temporalmente, por lo que su comportamiento no es atribuible a las mismas condiciones climáticas. Los comportamientos estacionales respecto a la estación Punta del Este no presenta similitudes (comparar respecto a figuras 3.20 (b) y 3.21 (b)).

3.7.6 BCAA – Tercer Serie Especial

La evolución de los valores de potencial de corrosión y concentración de productos de corrosión (figuras 3.28 y 3.29) no presenta diferencias respecto a las series



Figura 3.28 Potencial de corrosión para tercera serie especial BCAA, (a) serie de exposición
(b) repeticiones de estudio de estacionalidad.
(♦) Cara de arriba (○) Cara de abajo.



Figura 3.29 Análisis de productos de corrosión por espectroscopía Mössbauer. Diagramas ternarios – Goethita, fases paramagnéticas y fases espinela – con tiempo como parámetro para tercera serie especial BCAA (a) serie de exposición (b) repeticiones para estudio de estacionalidad. (•) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

especiales anteriores: evolución del potencial de aproximadamente –750 mV a –450 mV. No hay un patrón definido respecto a los resultados entre caras.

Para los 12 meses de exposición, los valores de concentración de fases tipo espinela, si bien se encuentran en valores bajos (alrededor de 10 %), no presentan los valores casi despreciables encontrados en BCAA Serie Normal. El mismo comportamiento presentan las otras dos series especiales BCAA para 12 meses de exposición. Dicho comportamiento puede deberse a la diferencia de concentración de elementos traza correspondientes a las diferentes partidas de acero utilizadas.

Los valores de concentración de productos de corrosión en la estacionalidad correspondiente a otoño presentan valores distintos a los del resto de las repeticiones de tres meses. Este comportamiento ya ha sido observado en la Segunda Serie Especial Antártica, lo cual podría ser asignado a una condición climática de exposición similar.

3.8 Análisis por agrupamientos de variables (*clusters*)

El análisis de clusters abarca diferentes algoritmos de clasificación usados en el análisis exploratorio de datos. El método de agrupar (*clusters*) en diagramas de tipo dendrítico utiliza las distancias entre objetos para formar los grupos. Estas distancias se aplican a espacios de una o de múltiples dimensiones. La manera más directa de calcular las distancias entre objetos en un espacio multidimensional es computar las distancias euclidianas. Por ejemplo si estamos en el espacio de dos o tres dimensiones esta medida corresponde a la distancia geométrica entre objetos.

Las variables utilizadas son: el tiempo de exposición, el potencial de corrosión y la fracción de fases determinadas por espectroscopía Mössbauer. Con el fin de que las distancias sean comparables se optó por normalizarlas. El tiempo de exposición y el potencial de corrosión fueron normalizados, mediante división entre 48 (máximo tiempo de exposición en meses), y –750 (aproximadamente el potencial en el mV de hierro desnudo) respectivamente. El análisis se realiza en cada una de las series de exposición por separado, pudiéndose visualizar el resultado del mismo en la figura 3.30.

De allí surgen algunos patrones que son repetitivos para las distintas series. Existen claramente dos grupos de vinculación de parámetros: potencial de corrosión y compuestos paramagnéticos por un lado y estructuras con actividad magnética – fases espinela y goethita – por otro. El parámetro tiempo se agrupa con las variables según la duración experimental. Para las series especiales – de 1 a 12 meses de exposición, figura 3.30 (b), (d), (e) y (f) –, el tiempo se halla fuertemente vinculado a las fases magnéticas, incluso con mayor vinculación con alguna de las dos fases que la existente entre ellas. Para las series de exposición de hasta 4 años, figura 3.30 (a) y (c) la vinculación del tiempo parece perderse, teniendo para Punta del Este, figura 3.30(a), un agrupamiento entre potencial-paramagnéticos y fases magnéticas antes que con el tiempo. Para BCAA normal figura 3.30 (c) potencial-paramagnéticos se vincula antes con el tiempo que con las fases magnéticas.

El potencial de corrosión disminuye a partir del potencial de hierro desnudo – en valor absoluto, recuérdese que el potencial fue normalizado – en cuanto transcurre la exposición por la protección dada por la capa de productos de corrosión. En igual sentido la concentración de fases paramagnéticas disminuye desde las etapas iniciales en las cuales serían las casi predominantes.

Las fases magnéticas aumentan en concentración – con tendencia creciente con el tiempo –, aparentemente por transformación de las fases paramagnéticas. Dicha transformación parece detenerse para mayores tiempos de exposición, como se

presenta en el caso de BCAA (ver figura 3.23(a)), lo que no podría afirmarse para una atmósfera más cálida, como sucede en el caso de Punta del Este, ver figura 3.19(a).

En el caso de BCAA, para largos tiempos de exposición se determinan concentraciones muy pequeñas de compuestos de ordenamiento mayor (maghemita y magnetita). Para muy cortos tiempos de exposición (menores a un mes) los componentes excluyentes son los paramagnéticos, contrariamente a reportes de literatura los cuales informan de fases espinela en etapas iniciales. Para explicar la ausencia de fases tipo espinela a largos tiempos de exposición, en este tipo de ambiente, surge como argumento el que nos encontramos permanentemente próximos a estados iniciales del proceso. La influencia de la erosión debida al viento y a la ocurrencia de condensación y desprendimiento de hielo, explicaría estar siempre en fases iniciales y una ausencia de fases tipo espinela a largos tiempos de exposición. En períodos de tiempo de meses es factible la determinación de fases tipo espinela, las cuales no llegan a ser estables, a largo plazo, debido a factores erosivos. La influencia de la erosión no es considerada en la literatura como factor en la evolución de los productos de corrosión. El comportamiento a largo plazo con la presencia de fases paramagnéticas y goethita en relación 0.75/0.25, no es concordante a relaciones similares - en otro tipo de ambientes - reportadas en literatura. Análisis en climas tropicales reportan evoluciones tendientes a relaciones paramagnéticos a goethita 0.33/0.66 [10].



Figura 3.30 Diagramas de clusters de distancias euclidianas, para variables potencial de corrosión (Eo), tiempo de exposición (T), fases paramagnéticas (Pa), fases goethita (Go) y fases tipo espinela (Sp). Representaciones para Punta del Este, (a) Serie normal (b) Serie Especial, BCAA, (c) Serie Normal (d) Primer serie especial (e) Segunda serie especial y (f) Tercera serie especial.

A partir de los agrupamientos de variables hallados en los diagramas de clusters, se analizan gráficamente los vínculos posibles: el potencial de corrosión con la concentración de fases paramagnéticas en las dos series normales (ver figura 3.31, y las fases espinela con el tiempo de exposición en las series especiales (figura 3.32).



Figura 3.31 Porcentaje de fases paramagnéticas contra potencial de corrosión para (a) Serie normal Punta del Este (b) Serie normal BCAA. (♦)Cara de arriba (○)Cara de abajo.



Figura 3.32 Porcentaje de fases tipo espinela contra tiempo de exposición en meses para (a) Serie especial Punta del Este (b) Primer serie especial BCAA (c) Segunda serie especial BCAA y (d) Tercera serie especial BCAA. (♦) Cara de arriba (○) Cara de abajo.

A partir de un análisis visual cualitativo de las figuras 3.31 y 3.32 se aprecia que los vínculos más fuertes de variables hallados por el análisis de clusters, no pueden ser generalizados para obtener un modelo cuantitativo. Establecer un ajuste con dos parámetros o con todas las variables consideradas (por ejemplo el potencial como función de los productos de corrosión presentes E_0 =f(Pa, Go, Sp)), no consideramos que sea razonable si realizamos un análisis estadísticamente riguroso. Los resultados son influidos por otras variables no representadas.

3.9 Referencias

- 1 Misawa, T; Asami, K.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S.; "The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel"; Corrosion Science, (14), (1974).
- 2 Avner, S.H.; "Introducción a la metalurgia física", McGraw Hill, Mexico, 2da Ed, (1988), pp 38-58.
- 3 Morcillo, M. et al, "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica", Almeida, E., Mariaca, L., Rodríguez, A., Uruchurtu Chavarín, J, and Veloz Eds., CYTED, España, (1999), pp 433-471.
- 4 Wonnacott, R.; Wonnacott, H.; "Estadística Básica Práctica"; Limusa, España, (1982), pp 361.
- 5 Mansfeld, F.; Sun, Z.; Hsu, C.H.; Nagiub, A.; "Concerning Trend Removal in Electrochemical Noise Measurements", Corrosion Science, 43 (2001).
- 6 Bertocci, U.;Huet, F.; Nogueira, R.P. and Rousseau, P.; "Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise", Corrosion, 58 (2002).
- 7 Greenwood, N.N.; Gibb, T.C.; "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, London, (1971).
- 8 "Mössbauer Handbook, Mineral: Data", Ed. J.G. Stevens, H. Pollak, L. Zhe, V.E. Stevens, R.M. White, J.L. Gibson, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, (1983).
- 9 *JCPDS Powder Diffraction File*, Internacional Centre foor Diffraction Data, Edición cd, (1997).
- 10 Jaén, J.; Sánchez de Villalaz, M.; Araque, L.; Hernández, C. ; de Bózquez, A.; "Study of the Corrosion Products Formed on Carbon Steels in The Tropical Atmosphere of Panama", Presentado en 7^{mo} Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección y 4^{to} Congreso de NACE Región Latinoamericana LATINCORR'2000; Colombia; (2000).

Capítulo 4: Conclusiones

Índice

4.1	Con	clusiones	.78
	4.1.1	Análisis de productos de corrosión	78
	4.1.2	Electroquímica	78
	4.1.3	Corrosión atmosférica en intemperie marina polar y subtropical: BCAA	y
	Punta o	del Este	78
4.2	Líne	eas abiertas de investigación	.80
	4.2.1	Análisis de productos de corrosión	80
	4.2.2	Electroquímica	80
	4.2.3	Corrosión atmosférica	80

4.1 Conclusiones

4.1.1 Análisis de productos de corrosión

La espectroscopía Mössbauer, ha aportado datos cuantitativos de las fases presentes en la capa de productos de corrosión.

> El análisis morfológico y mediante DRX, permitió reafirmar los estudios realizados mediante Mössbauer: escasa cristalinidad de los productos formados en estas condiciones. No han tenido la posibilidades de identificar – mucho menos cuantificar – productos de corrosión.

4.1.2 Electroquímica

Análisis de incertidumbres.

Los resultados de incertidumbres encontrados invalidan (en las condiciones de trabajo utilizadas) el cálculo de una cinética de corrosión a partir de los valores de resistencia de ruido hallados. Los indicadores de localización del proceso – IL y pendiente de rodadura – presentan la misma variabilidad en sus resultados.

La resistencia a la polarización, método utilizado como técnica electroquímica referente, presentó asimismo una alta variabilidad en las condiciones de medida utilizadas.

El potencial de corrosión (índice termodinámico del proceso) se reveló como el único parámetro electroquímico determinado, con una variabilidad relativa de los datos experimentales inferior al 10 %.

Remoción de tendencia.

Fueron analizadas las variables que intervienen en las condiciones de determinación de los parámetros de ruido: electrolito, período de muestreo y método de remoción de tendencia. El método de remoción de tendencia es la variable que apareció con mayor implicancia sobre la alta dispersión antes mencionada. Los resultados de dispersión hallados dependen altamente de la forma de la deriva.

Se ensayaron distintos métodos de remoción de la tendencia, presentando distinto grado de ajuste. Si bien la media de los residuos se encuentra en todos los casos muy cercana a cero, los métodos han producido una variación de la dispersión, que es posible apreciar mediante comparación de los desvíos estándar. El método propuesto de ajuste por intervalos resultó el más conveniente.

4.1.3 Corrosión atmosférica en intemperie marina polar y subtropical: BCAA y Punta del Este

En ambos ambientes los productos de la corrosión presentan una pobre cristalinidad, informándose de la presencia de los mismos a través de las características promedio de sus espectros Mössbauer, cercanas a valores de compuestos puros reportados en literatura. La baja cristalinidad es confirmada a través de difractogramas DRX y observaciones morfológicas.

Las dos intemperies analizadas tienen similares características de polución (ver Métodos y materiales 2.2). El diferente comportamiento de cada ambiente marino evidencia la influencia del factor climático en el proceso de corrosión atmosférica.

Para el sitio antártico los componentes mayoritarios son goethita y lepidocrocita. Para largos tiempos de exposición se determinan concentraciones muy pequeñas de compuestos de ordenamiento mayor (maghemita y magnetita).

Para muy cortos tiempos de exposición (menores a un mes) los componentes excluyentes son los paramagnéticos, fundamentalmente lepidocrocita.

La influencia de la erosión debida al viento y a la ocurrencia de condensación y desprendimiento de hielo, explicaría estar siempre cercanos a fases iniciales y una ausencia de fases tipo espinela a largos tiempos de exposición.

El comportamiento a largo plazo con la presencia de fases paramagnéticas y goethita en relación 0.75/0.25

En este estado estacionario, el proceso corrosivo es por supuesto todavía activo, como revelan los potenciales de corrosión, los cuales se encuentran por debajo de – 250 mV vs SCE, límite arbitrario de actividad.

Los componentes mayoritarios de la oxidación formada en el clima subtropical de Punta del Este, son goethita, maghemita y lepidocrocita. La concentración de los productos de corrosión, a diferencia del comportamiento presentado en BCAA, no se estabiliza: hay una evolución que no se ha detenido en el período experimental analizado. El proceso de corrosión es por supuesto activo, hecho revelado por los potenciales de corrosión obtenidos.

El análisis de la relación entre la concentración de los productos de corrosión presentes sobre las características protectivas – representada por el parámetro potencial de corrosión – ha evidenciado la dificultad de modelar este tipo de fenómeno, al menos con un enfoque determinístico.

4.2 Líneas abiertas de investigación

4.2.1 Análisis de productos de corrosión

Se trabaja actualmente en la asignación de fases – o subfases – a valores de los espectros de productos de corrosión atmosférica, mediante comparación respecto a espectros de compuestos puros.

Estimamos que se realizará un reprocesamiento de muestras una vez que se disponga de la posibilidad de realizar estudios a baja temperatura.

4.2.2 Electroquímica

EN: Remoción de tendencia.

El método propuesto de ajuste por intervalos resultó el más conveniente, si bien consideramos que dista de lograr resultados satisfactorios. Lo anterior sugeriría incluir nuevos ajustes en el método propuesto. Se trabaja actualmente en este aspecto. Por otra parte existen algunos tipos de filtrado digital no ensayados (elípticos, Bessel, Chebycheff) que podrían aportar mejores resultados que el filtro Butterworth.

Cabe mencionar la posibilidad del reprocesamiento de las señales experimentales ya obtenidas, una vez que el método de tratamiento datos satisfaga requerimientos de precisión y exactitud.

Respecto a la simulación de la señal consideramos que hay aún trabajo por realizar. Hemos utilizado ruido de distribución normal. Esta elección se debió a motivos de simplicidad en la generación y posterior evaluación. Sin embargo, dista mucho el ruido electroquímico experimental del ruido normal generado. Se abre esta faceta de investigación, ya que desconocemos si la generación artificial de transitorios supondrá, mayores o menores desafíos a los métodos de remoción de tendencia.

4.2.3 Corrosión atmosférica

El reprocesamiento de la información de concentración de fases y características protectivas de la capa de productos de corrosión – sugerido en los ítems anteriores – , sumado a información sobre datos atmosféricos y de polución en el período de exposición, posibilitarían un análisis más rico sobre el proceso corrosivo.

El enfoque del análisis debe contemplar como premisa las características complejas del proceso y por tanto la necesidad de búsqueda de un modelado no determinístico.

Anexo1: Estudio Electroquímico de la Corrosión

Índice

Anexo 1: Estudio Electroquímico de la Corrosión	. 82
1 Introducción	. 82
2 Potencial de corrosión y resistencia a la polarización lineal	. 83
4 Ruido Electroquímico	. 85
4.1 Análisis de señales de ruido electroquímico	. 86
4.3 Métodos de análisis	. 88
4.3.1 Examen visual del registro de tiempos	. 88
4.3.2 Analisis de transitorios	. 88 . 89
4.3.4 Métodos que toman en cuenta la secuencia de los datos.	. 90
4.3.5 Métodos que utilizan ruido de corriente y potencial conjuntamente	. 92
5 Euoptos de ruido	. 94
5.1 Ruido térmico	. 94
5.2 Ruido de disparo	. 94
5.3 Ruido 1/f	. 96
6 Fuentes de ruido en sistemas corrosivos	. 96
7 Ruido electroquímico para detección de corrosión localizada	. 98
8 Referencias	100

Anexo 1: Estudio Electroquímico de la Corrosión.

1 Introducción

La corrosión consiste en un fenómeno, que si bien involucra una amplia variedad de procesos –ver *Capítulo 1* del presente documento–, es de naturaleza fundamentalmente electroquímica.

La disolución del metal a través de la interfase electroquímica ocurre por sucesión de fenómenos elementales acoplados (ver figura 1)[1]:

- 1. Transporte de las especies reactivas en el seno de la solución y en la doble capa electroquímica, ocasionalmente en conjunto con reacciones químicas asociadas.
- 2. Reacciones químicas y electroquímicas (transporte de carga) en la interfase.
- 3. Transporte y reacción de especies formadas desde las áreas corroídas al seno de la solución.



Figura 1 Esquema de disolución electroquímica del metal.

La cinética global de la corrosión no es constante, la ocurrencia de éstos sucesos elementales es de naturaleza estocástica. Esta característica del proceso imprime la necesidad de evaluar parámetros electroquímicos desde un enfoque estadístico[2].

Debido a la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión, evidentemente los métodos electroquímicos de estudio de superficies constituyen una herramienta fundamental para dilucidar mecanismos o cinéticas del mismo. Debido a que no existe un método electroquímico que directamente mida la velocidad de corrosión, el empleo de una técnica electroquímica para tal fin está basado en cierto número de hipótesis – por ejemplo la estimación de la velocidad de corrosión por la técnica de

impedancia está basada en la suposición de un modelo de la interfase –. Conocer el mecanismo del proceso corrosivo es por supuesto una necesidad para verificar las hipótesis adoptadas [1].

2 Potencial de corrosión y resistencia a la polarización lineal.

Consideremos un electrodo – interfase conductora de electrones/conductor iónico – corroyéndose en ausencia de reacciones paralelas de oxidación–reducción:

$$M \Leftrightarrow M^{+}_{(aq)} + e^{-}_{(M)}$$
(1)
$$A^{+}_{(aq)} + e^{-}_{(M)} \Leftrightarrow A_{(aq)}$$
(2)

Donde M representa el metal que se corroe y A es una especie aceptora de electrones presente en el electrolito. Las relaciones entre corriente y potencial del sistema acoplado se representan en la figura 2. Los potenciales de equilibrio de las reacciones (1) y (2) se notan como $E_{EQ,M}$ y $E_{EQ,A}$ respectivamente. Cuando el potencial se aleja lo suficiente de los valores de equilibro – $E_{EQ,M}$ y $E_{EQ,A}$ – la intensidad de reducción de M⁺ se hace insignificante comparada con la de oxidación de M, la intensidad de oxidación de A se hace despreciable respecto a de reducción de A⁺ [4].

El potencial al cual la intensidad de oxidación de M ($i_{0X, M}$) es igual a la de reducción de A+ ($i_{RED, A}$) se denomina potencial de corrosión y lo notamos E₀.

La corriente neta – diferencia entre la corriente de oxidación y reducción – es cero, y es la que podríamos medir con un dispositivo externo al sistema corrosivo.

$$\mathbf{i}_{\text{medida}} = \mathbf{i}_{0X,M} - \mathbf{i}_{\text{RED},A} = \mathbf{0} \ \mathbf{a} \ \mathbf{E}_{O} \tag{3}$$

е

 $i_{\text{CORR}} = i_{\text{OX,M}} = i_{\text{RED,A}}$

(4)



Figura 2 Diagrama Sobrepotencial – Log (corriente), para un sistema de electrodo mixto de dos reacciones electroquímicas.

Cuando el potencial es impuesto mediante una fuente externa de voltaje al metal – por ejemplo mediante un potenciostato, controlando el mismo respecto a un electrodo de referencia – hay una corriente neta circulante distinta de cero:

$$\mathbf{i}_{\mathsf{app}} = \mathbf{i}_{\mathsf{0X,M}} - \mathbf{i}_{\mathsf{RED,A}} \tag{5}$$

Las reacciones catódica y anódica están controladas únicamente por transferencia de carga [3]. Por tanto:

$$i_{app} = i_{corr} \left(\exp \left| \frac{2.3(E - E_o)}{\beta_a} \right| - \exp \left| \frac{2.3(E - E_o)}{\beta_c} \right| \right)$$
(6)

Donde β_a y β_c , - factores de asimetría de reacción de transferencia de carga – son los parámetros de Tafel obtenidos de las pendientes de las curvas de polarización $(\partial E/\partial logi_{app})$ anódicas y catódicas respectivamente. E_O es el potencial de corrosión, E es el potencial aplicado, la diferencia entre ambos (E-E_O)= ΔE e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión [4].

Experimentalmente se ha observado que i_{app} es aproximadamente lineal en el entorno de unos pocos mV respecto al potencial de corrosión. Para el caso mencionado anteriormente (pequeños sobrepotenciales) Stern y Geary [3] simplificaron la expresión cinética de manera de obtener una expresión para la reacción controlada por transferencia de carga. Sustituyendo la exponencial por su expansión en serie ($e^x=1+x+x^2/2!+x^3/3!+...$ y $e^{-x}=1-x-x^2/2!-x^3/3!-...$) y despreciando términos altos en los cuales $\Delta E/\beta < 0.1$, se obtiene:

$$\mathsf{R}_{\mathsf{P}}(\Omega - \mathsf{cm}^{2}) = \left| \frac{\Delta \mathsf{E}}{\Delta \mathsf{i}_{\mathsf{app}}} \right|_{(\mathsf{E} - \mathsf{E}_{\mathsf{corr}}) \to 0} = \left(\frac{\beta_{\mathsf{a}} \beta_{\mathsf{c}}}{2.3 \mathsf{i}_{\mathsf{corr}} \left(\beta_{\mathsf{a}} + \beta_{\mathsf{c}} \right)} \right)$$
(7)

Por tanto:

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3R_{P}} \left(\frac{\beta_{a}\beta_{c}}{\beta_{a} + \beta_{c}} \right) = \frac{B}{R_{P}}$$
(8)

Donde R_P es la resistencia a la polarización dada por: $\left(\frac{\partial E}{\partial i_{app}}\right)_{t=o,\Delta E=0}$ (Ω -cm²).

La unidad de R_P es el ohm si se obtiene del registro de E-I_{app} (I_{app} es la corriente aplicada, no normalizada por el área del electrodo). El área del electrodo debe ser determinada para que el cálculo de la velocidad instantánea de corrosión, no siendo igual al área geométrica.

Conociendo Rp, $\beta a \ y \ \beta c$ estaremos en condiciones de determinar la velocidad instantánea de corrosión. La i_{app} es aproximadamente lineal en un entorno de potencial de $\pm 5 a \ 10 \ mV$ – dependiendo del sistema – respecto el potencial de corrosión, en el gráfico E – i_{app} . Por tanto determinando la pendiente en Ecorr obtendremos la resistencia a la polarización [3].

La normativa ASTM G59 describe procedimientos estándar para realizar la determinación de la resistencia a la polarización: potenciodinámicos, aplicación de escalones de potencial y escalones de corriente [4, 5, 6]. Es necesario de todas maneras obtener independientemente las pendientes de Tafel β_a y β_c .

El método potenciodinámico utiliza un arreglo de tres electrodos – trabajo, referencia y auxiliar –, se aplica un barrido lineal de potencial – 5 a 10 mV – respecto a E_0 , a una velocidad de barrido de potencial lenta (alrededor de 1 mV/s), y se registra la corriente circulante entre trabajo y auxiliar y potencial entre trabajo y referencia. Este método se denomina polarización lineal (LPR), y es el utilizado en la parte experimental del presente trabajo de tesis.

En bibliografía [4] se proponen métodos alternativos (método de Mansfeld – Oldham) para la determinación de la resistencia a la polarización a altos sobrepotenciales. Estos métodos deben tratar el inconveniente de la no linearidad de las respuestas, teniendo como ventaja la determinación conjunta de las pendientes de Tafel.

Dos métodos alternativos a la LPR para la determinación de R_P (consecuentemente la i_{corr} y por tanto la velocidad de corrosión) y que proveen mayor información del proceso de corrosión son: la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la técnica de ruido electroquímico (EN).

3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Algunas fuentes de error asociadas al método de LPR como alta resistencia de la solución y barrido excesivamente rápido – no se alcanza el estado estacionario – son explicadas si introducimos un modelo eléctrico para simular la doble capa electroquímica metal–electrolito. El EIS es un buen método para obtener este modelo y permite estimar valores de los parámetros de circuito: R_P , la resistencia de la solución: R_S y la capacitancia de la doble capa: C_{dl} (en el modelo más simple) [3].

Para obtener la información requerida se aplica un estímulo de potencial sinusoidal de baja amplitud, realizándose un barrido discreto de frecuencias. La respuesta – sinusoidal desfasada y de distinta amplitud al estímulo – se representa habitualmente como diagramas denominados de Bode y de Nyquist.

En el primero se grafica el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia. En un diagrama de Nyquist (o Cole-Cole) se representa las componentes reales contra las imaginarias de la impedancia.

El método EIS, sus aplicaciones e interpretación de resultados, es bastante amplio y escapa al alcance del presente trabajo. Se presenta en bibliografía artículos de difusión que permitirá al lector interesado introducirse en el tema [7].

4 Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico (EN de la denominación en inglés *Electrochemical Noise*) fue desarrolla a comienzos de la década de los 70 por Iverson, Hladky y Dawson [8, 9]. Una reseña de su evolución puede encontrarse en las referencias bibliográficas [2, 10].

Si bien se ha avanzado en su desarrollo teórico–práctico se considera que muchos puntos de discusión aún no han sido cerrados [11, 12].

La creciente popularidad de las medidas de ruido electroquímico se debe a la posibilidad de utilizar equipamiento de bajo costo, un análisis de datos relativamente simple, tiempos de análisis menores a otras técnicas electroquímicas y con la posibilidad de obtener información relevante del proceso corrosivo [13, 14]:

- detección e identificación de corrosión localizada
- determinación de la cinética de corrosión

Por otra parte es posible realizar medidas sin perturbar la superficie por imposición de corrientes o potenciales, lo cual aparece como una ventaja significativa sobre las otras técnicas electroquímicas [2].

Sin embargo es necesario superar algunos problemas que plantea el método: superposición de ruido instrumental y ruido extraño al proceso corrosivo, y los fenómenos relativos al tratamiento de señales: "aliasing" "quantization" y remoción de componentes de baja frecuencia [13].

Las medidas de EN son debidas a fluctuaciones espontáneas de potencial y/o corriente, generadas por variaciones en la cinética de reacciones de corrosión. Éstas medidas incluyen monitoreo de potencial bajo control galvanostático, corriente bajo control potenciostático o fluctuaciones de corriente y potencial libres de los electrodos [2].

Generalmente las medidas son realizadas en condiciones de corriente y potencial libres. Para ruido de corriente, se determina la corriente del acoplamiento entre dos electrodos nominalmente iguales, utilizando un amperímetro de resistencia cero (ZRA) para asegurar equipotencialidad de electrodos. Para ruido de potencial se registra a través de un voltímetro de alta impedancia el potencial respecto a un electrodo de referencia. Es de esperar que el electrodo de referencia utilizado aporte bajo nivel de fluctuaciones. Otra posibilidad es medir el potencial contra un tercer electrodo de trabajo [2]. Ambas medidas, corriente y/o potencial, son de baja amplitud, por tanto se presentan dificultades en su determinación [13].

El ruido electroquímico se observa, especialmente en corrosión generalizada, como una fluctuación espontánea de baja frecuencia de corriente y potencial. Para el caso de corrosión localizada son observados transitorios catódicos y anódicos distintivos. En ambos casos se desarrolla un proceso estocástico, debido a la serie de eventos naturales de naturaleza randómica sobre el área de la superficie corroída, y de manera randómica en el período de medida [2].

Las fuentes de ruido electroquímico dependen de las condiciones de corrosión. Ellas son [2]:

- Resultado de efectos mecánicos, propagación de quiebres, tensiones de superficies, y abrasión de la superficie metálica por partículas.
- Resultado de efectos químicos, como adsorción de cloruros, formación o rotura de películas pasivas, repasivasión durante la iniciación del picado.
- Crecimiento y desprendimiento de burbujas de hidrógeno durante la disolución en soluciones ácidas.

4.1 Análisis de señales de ruido electroquímico

Si bien es posible efectuar medidas de EN con instrumental del tipo analógico, lo más común es realizar medidas en instrumentos digitales. Por tanto hay un proceso de conversión del potencial o corriente real (fenómeno analógico y en tiempo continuo) a un registro de tiempos (digital y en tiempo discreto). Dicho proceso introduce algunos errores y limitaciones [14]:

 El tiempo de muestreo limita la máxima frecuencia que puede ser representada; dos muestreos son requeridos por cada ciclo de una frecuencia dada, de manera de registrar la amplitud a esa frecuencia. Esto implica que la frecuencia límite – llamada límite o frecuencia o tasa de Nyquist – sea la mitad de la frecuencia de muestreo.

- También está limitada la frecuencia mínima en la cual podemos obtener información. Si el registro de tiempos es de duración *T*, no podemos informar sobre sucesos con períodos mayores a *T*, o sea con frecuencias menores a 1/*T*. Por tanto tenemos definido el ancho de banda de validez de nuestra experiencia[14].
- Frecuencias por arriba del límite de Nyquist que están presentes en la señal, pueden aparecer a bajas frecuencias por el fenómeno conocido como "aliasing" podríamos traducirla como "por otro nombre", aunque preferimos utilizar el vocablo inglés –. Este fenómeno es explicado por el "Teorema de Muestreo", el espectro de la señal es una función periódica. El período del espectro es la frecuencia de muestreo, por tanto para que no haya solapamiento de espectros, los mismos deben estar acotados a la mitad de la frecuencia de muestreo [15]. No hay un método para diferenciar, en un espectro ya determinado, si hay o no aliasing: deberíamos realizar una nueva experiencia con un período de muestreo menor o eliminar componentes de alta frecuencia mediante un filtro de corte igual al límite de Nyquist [15].
- La conversión del potencial o la corriente (continuos y analógicos) a una forma digital introduce un límite en la resolución de la señal digital, capaz sólo de representar un conjunto discreto de valores. Este efecto es conocido como cuantización (deformación de quantization) e introduce ruido en la señal conocido como ruido de cuantización. Si las fluctuaciones son mucho mayores en la señal analógica que el tamaño del paso de cuantización – se denomina señal compleja –, y asumiendo que el pasaje de conversión análogo–digital es ideal, el error introducido por cuantización se modela linealmente, presentando las siguientes características [15]:
 - Proceso estacionario.
 - > Uniformemente distribuido entre $-0.5E_q$ y $0.5E_q$, donde E_q es el paso de cuantización.
 - El ruido de cuantización es blanco independiente de la frecuencia –, por tanto es más significativo a altas frecuencias donde las amplitudes de ruido electroquímico son en general menores [14].
 - > Independiente de la medida
- La propia electrónica del circuito de medida puede aportar ruido extraño a los registros. El análisis completo de ruido aportado de un amplificador puede ser encontrado en bibliografía [14].
- El ruido electroquímico, o el menor que podemos medir, se presenta típicamente en el rango de 10⁻³ a 1 Hz. En este punto no hay un acuerdo en cuanto al óptimo de frecuencia en cual hay que medir y por tanto el rango de frecuencias de medida.

4.2 Efectos de área

El efecto del área del electrodo o electrodos de medida sobre el ruido producido no es un punto totalmente aclarado por la literatura. Es posible que no esté involucrada una sola relación y que distintos efectos sean posibles. Este aspecto es de gran importancia a la hora del diseño de la celda de trabajo, pero también nos sitúa en la complejidad teórica del sistema.

Consideremos el efecto del área sobre la potencia de ruido de corriente y de potencial. Ambas magnitudes vinculadas a través de la impedancia de la interfase son de naturaleza distinta. El potencial es una magnitud escalar dependiente del estado eléctrico del sistema, no dependiente de la cantidad de material presente o sus dimensiones. La corriente en cambio es una magnitud vectorial, proporcional al flujo de portadores de carga, y por tanto proporcional a la superficie.

A continuación se presentan dos situaciones que posiblemente sean representaciones de modelos límite [14]:

- El ruido de corriente es producido por un gran número de fuentes de corriente independientes o sea no correlacionadas. El ruido de potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la resistencia (o estrictamente a la impedancia) de la interfase metal-electrolito, la cual es inversamente proporcional al área del electrodo. La potencia del ruido de corriente de todas las fuentes no correlacionadas se suman, por tanto la varianza de la corriente de ruido es proporcional al área. Esto implica que la amplitud del ruido de corriente medida como desviación estándar es proporcional a \sqrt{area} , y por tanto el ruido de potencial es proporcional a $1/\sqrt{area}$.
- Las fuentes de ruido de corriente en las diversas regiones del área están correlacionadas. En este caso de ruido de corriente es directamente proporcional al área del espécimen, y asumiendo la vinculación entre ruido de corriente y potencial a través de la impedancia de interfase, el ruido de potencial no presenta una vinculación con el área del electrodo.

Los dos modelos presentados pueden ser generalizados: considerando la vinculación entre ruido de corriente y potencial mencionada, si la amplitud del ruido de corriente es proporcional al áreaⁿ y la amplitud de ruido de potencial es proporcional al áreaⁿ⁻¹. El parámetro *n* se encuentra en el rango de 0,5 (ruido no correlacionado) a 1 (ruido correlacionado). Evidencia experimental indicaría que el valor de n sería cercano a 0,5. como aplicación de lo antedicho, implicaría que no es del todo correcto normalizar el ruido de corriente electroquímico dividiendo la amplitud de corriente por el área del electrodo. Por otra parte tampoco sería correcto reportar el ruido de potencial independientemente del área del electrodo [14].

4.3 Métodos de análisis

Una vez obtenido nuestro registro de ruido de corriente y/o potencial se debe realizar el análisis de los datos.

Los métodos de análisis se dividen entre aquellos que toman en cuenta la posición de la lectura en la secuencia muestreo y aquellos que este aspecto no es tenido en cuenta. Por otra parte un examen visual del registro o de su representación siempre es conveniente para conocer el proceso analizado [13].

4.3.1 Examen visual del registro de tiempos

Es un método efectivo para detectar transitorios específicos, como los generados en la iniciación del pit o en el rompimiento por corrosión por fatiga. La amplitud y forma de las oscilaciones puede indicar el tipo de proceso involucrado [13].

4.3.2 Análisis de transitorios

Las características de los transitorios pueden ser analizadas por procedimientos gráficos. Las curvas aproximadas de crecimiento o decaimiento pueden ser realizadas con mínimos cuadrados, o la duración del transitorio puede ser determinada por extrapolación [13].

4.3.3 Métodos independientes de la secuencia

La distribución estadística de los datos de la señal está vinculada con el tipo de corrosión que se presenta. La evaluación acerca de la distribución (asimetrías y ancho), potencia de la señal o acoplamientos galvánicos pueden realizarse a través de parámetros estadísticos como la media, la varianza o estadísticos de orden superior – el sesgo (skew) o la curtosis – [12, 16]. Sin embargo la determinación de los parámetros debiera estar precedida de una determinación del tipo de distribución estadística de los valores.

> Momentos

Se definen parámetros estadísticos generales derivados de una muestra de una población. El momento de orden n de una muestra está dado por:

Momento de orden n =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} x[k]^{n}}{N}$$
 (9)

Donde x[k] es la medida k-ésima de x, y N es el número de medidas de la muestra.

El momento de primer orden es la media y el de orden dos es la potencia. Los momentos de orden superior son fuertemente influenciados por la media, y es común utilizar momentos centrales. Los mismos son obtenidos sustrayendo la media a la muestra antes de calcular el momento:

Momento central de orden n =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k] - \overline{x})^{n}}{N-1}$$
 (10)

La raiz cuadrada del momento central de orden 2 se denomina desviación estándar. El denominador de la ecuación (6.10) es N-1 ya que la utilización de la media en el cálculo reduce los grados de libertad en 1.

> Media, varianza y desviación estándar

Son parámetros muy usados en ruido electroquímico, particularmente la desviación estándar – raíz cuadrada de la varianza –, siendo el parámetro más común para describir la amplitud del ruido electroquímico. Hay que señalar que la desviación estándar de un registro de medidas depende de la frecuencia de muestreo y de la extensión de la experiencia.

La corriente media es reportada como indicador del acoplamiento galvánico, en tanto la media de potencial puede indicar el tipo de reacción [12].

Sesgo o Skew

La skew, skewness o sesgo, es un estadístico de tercer orden, derivado del momento central de orden 3:

Skew =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k] - \overline{x})^{3}}{(N-1)(\overline{x[k]^{2}})^{\frac{3}{2}}}$$
 (11)

La operación anterior normaliza el valor obtenido como un sesgo de la distribución de valores respecto a la media. Una distribución normal tiene una skew igual a cero.

Toma valores positivos o negativos si la cola de la derecha o izquierda respecto a la media tienen un peso superior.

> Curtosis

La curtosis es un estadístico derivado del momento central de cuarto orden:

Curtosis =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x_n[k] - \bar{x})^4}{(N-1)(\bar{x}_n[k]^2)^2}$$
 (12)

Es un indicador de que tan aguda es una distribución. La curtosis de una distribución normal es 3, por lo que habitualmente se reporta la "curtosis normalizada" sustrayendo 3 a la curtosis. Por tanto la distribución normal tendrá curtosis normalizada cero, si es más aguda tendrá curtosis normalizada positiva, y negativa en caso contrario.

Raíz media cuadrática, potencia, media y desviación estándar.

La raíz media cuadrática (RMS, de root mean square), raíz cuadrada de la potencia, es conceptualmente similar a la desviación estándar, pero sin la remoción de la media a los datos. Por tanto la media, la desviación estándar y la varianza se relacionan mediante:

$$x_{RMS}^2 = \bar{x}^2 + \bar{x}_n^2$$
 (13)

Siendo \overline{x}^2 el cuadrado de la media, $\overline{x_n^2}$ la varianza de los valores y x_{RMS}^2 cuadrado de la raíz media cuadrática (potencia del proceso).

4.3.4 Métodos que toman en cuenta la secuencia de los datos.

Los análisis estadísticos que toman en cuenta el orden en los cuales son obtenidos los registros se denominan dependientes de la secuencia. Proveen mayor información que los métodos independientes de la secuencia pero el análisis es más complejo en términos de requerimientos de programación y evaluación de propagación de errores [14].

> Análisis de potencia espectral

Dicho método estima la potencia para las frecuencias presentes en la señal [13].

El espectro obtenido puede representarse tanto como gráficas densidad espectral potencia de (PSD, power spectral density, potencia por unidad de frecuencia) o como amplitud espectral por unidad de frecuencia contra frecuencia. Habitualmente las representaciones son log-log, empleándose el decibel dB, siendo dB = 20log(medida).

Las unidades de PSD son el V²/Hz (en caso de medidas de voltaje) o A²/Hz (intensidad); las unidades de amplitud usuales son V/ \sqrt{Hz} o A/ \sqrt{Hz} . El valor de 1 V²/Hz a 10 Hz representa 1 V² de potencia en la banda entre 9.5 y 10.5 Hz.

La notación utilizada para PSD de intensidad y voltaje es ψ_I y ψ_V , respectivamente [14].

Varios métodos son los usados para realizar la estimación espectral. En particular dos se utilizan en estudios de ruido electroquímico: la transformada de Fourier (FFT) y el método de máxima entropía (MEM). La selección para el método de transformación (FFT o MEM) y representación del ruido (PSD o amplitud) aparece

como una decisión personal, o de disponibilidad de los algoritmos para el cálculo [17, 18].

• Función de autocorrelación (ACF)

Es un indicador de la evolución del proceso y por tanto un análisis dependiente de la secuencia. Se define como el valor esperado del producto de dos registros separados en el tiempo [19].

$$\mathsf{R}_{\mathsf{x}}(\mathsf{t},\,\mathsf{s}) = E(\mathsf{x}[\mathsf{t}]\mathsf{x}[\mathsf{t}+\mathsf{s}])$$

(14)

Para un proceso estrictamente estacionario [19], además de la esperanza de la variable ser una constante, la autocorrelación sólo depende de la distancia (tiempo) entre muestras. Para ruido gaussiano blanco, donde cada registro es una muestra independiente con distribución normal, la ACF es cero para toda distancia distinta de cero, y es igual a la potencia en la distancia igual a cero.

Se define como PSD a la transformada de Fourier de la función de autocorrelación [19]. Un abordaje riguroso del tema inferencia espectral se realiza introduciendo como herramienta la función periodograma. En bibliografía podemos encontrar desarrollos para este tema, así como la estimación del intervalo de confianza para un espectro [20].

• Transformada de Fourier

La estimación de la densidad espectral en tiempo continuo (ecuación 15) se realiza calculando el conjunto de funciones armónicas necesarias para que combinadas se obtenga la señal observada. Esta transformación se realiza mediante la Transformada Discreta de Fourier (DFT, ecuación 16), utilizando la transformada rápida de Fourier (FFT) como algoritmo de cálculo [21].

$$X(e^{j\theta}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x[n]e^{-jn\theta}$$
(15)

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] e^{-(j2\pi/N)nk}$$
(16)

El algoritmo provee una descripción discreta del contenido de frecuencias de la señal analizada, asumiendo que la señal es un ciclo de una onda periódica. Ésta asunción conlleva una serie de cuidados, de manera de no introducir ruido artificial – surgido del propio cálculo – al espectro. Primero, si el valor medio de la señal deriva con el tiempo, podemos interpretar la señal como un diente de sierra, y "crear" una componente de frecuencia. Segundo, la unión de comienzo y final del registro de tiempos expone a la creación de agudos transitorios que no son representativos de la señal. Estos dos problemas son habitualmente solucionados procesando la señal previamente a la aplicación de la FFT. Se realiza una remoción de tendencia y la aplicación de una función ventana (recortes de extremos, "windowing"). El orden de procesamiento deberá ser el mencionado, ya que de lo contrario la remoción eliminará los efectos del "windowing" [14]. El espectro de frecuencia resultante debe ser normalizado para describir la potencia presente en la señal [13].

• Método de máxima entropía (MEM)

El MEM es un algoritmo de deconvolución, que calcula un número de coeficientes que estiman la ACF, y por tanto indirectamente la estimación espectral [22]. Cada coeficiente puede ser pensado como definiendo un punto de control del espectro. El número de coeficientes utilizados se denomina orden del MEM y es un parámetro que tiene un efecto significativo sobre el espectro MEM obtenido. Si el orden es bajo el espectro obtenido es de forma simple y suavizada. Si el orden es grande el espectro aparece como mucho más ruidoso. No hay una regla general sobre el orden requerido para obtener una buena descripción del espectro [14].

> Relaciones entre densidad espectral y potencia.

Recordemos que la densidad espectral es la transformada de Fourier de la ACF, y la ACF de cero es igual a la potencia. La varianza de una señal dada es la integral de PSD/frecuencia [19].

$$\frac{1}{2\pi} \int_{2\pi} \Psi_x(e^{j\theta}) d\theta = ACF[0] = x_{RMS}^2$$
(17)

Por lo tanto, la integral de la densidad espectral es la potencia del proceso

> Espectros de orden superior

Son similares a los estadísticos de orden superior de la media o la varianza. Su interpretación es muy dificultosa y todavía se desconoce la información del proceso corrosivo que de ellos se pueda extraer [14].

> Otros métodos de reciente desarrollo: wavelets y métodos de caos

El método de análisis de Wavelets se considera alternativo al análisis de Fourier: en Fourier se utilizan funciones seno continuas en tanto en este método se usan transitorios de duración finita conocidos como wavelets. Un conjunto de wavelets de duración, amplitud y localización se combinan para que sumados reconstruyan la señal original. Estas señales tienen un carácter no estacionario, lo cual es una ventaja ya que la mayoría de las aplicaciones de ruido electroquímico tienen esta característica [23].

Como desventaja se puede mencionar que el método es potencialmente muy laxo, una infinita variedad de wavelets puede ser utilizada para descripción. Otra desventaja es producir una salida bastante compleja y de difícil interpretación [14].

El análisis de caos apunta a caracterizar al fenómeno como determinístico pero altamente inestable [24]. Sus resultados son aún teóricos y aún no es claro que provean un aporte a la interpretación de los datos de ruido electroquímico [14].

4.3.5 Métodos que utilizan ruido de corriente y potencial conjuntamente

Hasta el momento sólo se han mencionado parámetros obtenidos a partir del registro de potencial o corriente. En esta sección consideraremos parámetros obtenidos a partir de ambos registros en conjunto.

Estos parámetros utilizan relaciones entre los estadísticos – comúnmente las desviaciones estándar – de potencial y corriente. No se requiere que las medidas sean correlacionadas muestra a muestra, pero por supuesto deben provenir de idénticas condiciones de corrosión, siendo evidentemente inmejorable medir en simultáneo [13].

Resistencia de ruido

La resistencia de ruido R_N se obtiene dividiendo la desviación estándar de potencial sobre la desviación estándar de intensidad:

$$R_{n} = \frac{s_{E}}{s_{i}} = \sqrt{\frac{\int_{fmin}^{fmax} \Psi_{E}(f) df}{\int_{fmin}^{fmax} \Psi_{i}(f) df}}$$
(18)

La resistencia de ruido es de naturaleza análoga a la resistencia de transferencia de carga de la técnica de impedancia y a la resistencia de polarización en la técnica de polarización por aplicación de rampas o saltos de potencial [4]. Tiene como ventaja sobre estos métodos que la perturbación sobre la interfase es mínima. La resistencia de ruido es utilizada para calcular la velocidad de corrosión, calculando la intensidad de corrosión a través del desarrollo de Stern-Geary [3]. Muchos estudios se han realizado para comparar la velocidad de corrosión calculada con la resistencia de polarización lineal (Rp), la obtenida por impedancia electroquímica (Ro) y la resistencia de ruido (Rn), correlacionándolas con estudios de pérdida de masa, siendo los resultados dependientes del tipo de electrodos y la naturaleza del electrolito empleado [25]. Los análisis de comparación entre las resistencias obtenidas por distintas técnicas deben tener en cuenta a la frecuencia efectiva en las cuales son medidas. R_P es habitualmente medida a una frecuencia efectiva de 10⁻² Hz. R_N se mide a una frecuencia efectiva algo mayor, alrededor de 1 Hz, por tanto no es de extrañar que ambos valores sean diferentes. Sin embargo recordemos la posibilidad de variar la frecuencia efectiva de medida de R_N, modificando el tiempo de muestreo y/o el tiempo de análisis [14, 26].

> Impedancia electroquímica de ruido

Puede ser estimada de igual manera que la resistencia de ruido, dividiendo el PSD de potencial entre el PSD de intensidad a en cada frecuencia válida de los espectros [27]:

|Impedancia de ruido| = $\sqrt{\frac{\Psi_E}{\Psi_I}}$

(19)

Nótese que la fórmula anterior sólo provee información del módulo de la impedancia de ruido. El ángulo de fase no es posible estimarlo por alguna de las siguientes razones [14]:

- Al estimar el espectro por MEM se pierde información de la fase, y al calcularlo por FFT – que en algunos programas retiene la fase – el mismo es muy ruidoso.
- Si las medidas no son correlativas, las potencias de ruido se espera que sean determinadas por los módulos de la impedancia metal-electrolito y que la información de diferencia de fase carezca de significado.

Como se mencionó anteriormente la relación exacta entre el ruido de potencial o intensidad y el área del electrodo no es determinada. Sin embargo hay indicios de que en relaciones ruido de potencial a ruido de intensidad – como en R_N o impedancia – sea inversamente proporcional al área del espécimen. Por tanto a diferencia del ruido de potencial o intensidad, que reportan sus valores independientemente del área, el reporte de R_N y de datos de impedancia se utiliza – probablemente en forma correcta – las unidades de Ω -cm² [15].

4.4 Correlación entre potencial y corriente

Para las medidas de R_N e impedancia de ruido se asume que el potencial y la corriente están vinculados a través de una constante de proporcionalidad – media en el espacio y en el tiempo –. Es de esperar que esta relación, aunque compleja, entre el ruido de corriente y potencial se mantenga para otro espacio de tiempo [14].

La correlación entre eventos en el registro de potencial y corriente tienen especial significado; el análisis, al menos visual, de la correlación entre dichos eventos son un indicador relevante de que el ruido electroquímico proviene de procesos reales en el sistema corrosivo y no de artificios experimentales.

La correlación en forma cuantitativa se analiza tomando el producto – muestra a muestra – de las dos variables. Otros métodos más sofisticados son los que utilizan las funciones de co–correlación (CCF), de naturaleza análoga a las funciones de autocorrelación (ACF). La transformada de Fourier de las CCF permite obtener un espectro cruzado [14].

5 Fuentes de ruido

5.1 Ruido térmico

El ruido térmico resulta de la actividad térmica de los portadores de carga [14]. El movimiento genera una separación de carga randómica entre los resistores y por tanto se genera una diferencia de potencial dada por:

 $\Psi_{\rm F} = 4 \rm kTR$

(20)

siendo k: constante de Boltzmann, T: temperatura absoluta, R: resistencia. Cabe señalar que el ruido de potencial ψ_E es independiente de la frecuencia, por tanto "blanco".

A partir de la relación entre potencia de ruido y PSD, podemos reescribir:

Potencia de ruido de potencial = 4kTRb (21)

donde b: ancho de banda de la medida.

Nótese que la potencia de ruido de potencial es directamente proporcional a la resistencia y al ancho de banda de la determinación. La resistencia es la ejercida por la doble capa electroquímica metal-electrolito (estrictamente es una impedancia) y por tanto es más significativa para metales pasivos y superficies pintadas [15].

5.2 Ruido de disparo

El ruido de disparo se origina en la propiedad cuántica de la carga eléctrica, y como consecuencia, el número de portadores de carga pasando por un punto dado es una variable randómica [14]. Si asumimos que cada portador de carga se mueve en forma independiente del resto, y el ruido de corriente está dado por:

 $\Psi_l = 2ql = 2f_nq^2$

(22)

donde q: carga del portador, l: corriente media, f_n : frecuencia media de la emisión de carga. La ψ_l , no depende de la frecuencia de medida, por tanto es también un ruido blanco.

Si escribimos la ecuación anterior como potencia:

 $\overline{I_n^2} = 2qlb$

(23)

donde $\overline{I_n^2}$: media cuadrática ruido de corriente, b: ancho de banda de la medida.

En circuitos electroquímicos, a diferencia de los eléctricos, el término q es mucho mayor a la carga de un electrón, de 1 a 4 electrones en procesos controlados por activación hasta 10¹² en picados inestables [13]. Si consideramos la frecuencia lo suficientemente baja, como para considerar a los eventos instantáneos e independientes unos de otros, podemos analizar el proceso de corrosión como ruido de disparo. En estas condiciones, bajas frecuencias, el PSD es independiente de la frecuencia – ruido blanco –. En el siguiente análisis se considera que el proceso de corrosión se desarrolla como eventos anódicos de corta duración y alto intercambio de carga (característica de los picados inestables), suponiendo que el proceso catódico es libre de ruido. El ruido de corriente está dado por (ruido de disparo):

$$\Psi_{I} = 2qI_{CORR}$$

siendo I_{CORR} y q la intensidad y carga de cada pulso. El ruido de potencial resulta del efecto de aplicar el ruido de intensidad a la interfase metal – electrolito. A bajas frecuencias dicha impedancia podemos representarla por R_P (equivalente a R_N), por tanto:

(24)

$$\Psi_{\rm E} = \Psi_{\rm I} \times \mathsf{R}_{\mathsf{P}}^2 \tag{25}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Stern – Geary:

$$I_{CORR} = \frac{B}{R_{P}} = B \times \sqrt{\frac{\Psi_{I}}{\Psi_{E}}}$$
(26)

Sustituyendo en (24):

$$\Psi_{\rm I} = 2qB \times \sqrt{\frac{\Psi_{\rm I}}{\Psi_{\rm E}}}$$
(27)

Por tanto

$$q = \frac{\sqrt{\Psi_{E}\Psi_{I}}}{2B}$$
(28)

 I_{CORR} es producido por f_n pulsos de carga q por segundo, de donde:

$$f_n = \frac{I_{CORR}}{q} = \frac{2B^2}{\Psi_E}$$
(29)

Podemos estimar f_n , I_{CORR} y q a partir de un análisis estadístico que considera suma de eventos individuales: hallar en el PSD la máxima frecuencia a la cual el ruido es blanco – frecuencia de "roll–off" –. En muchos procesos electroquímicos no se encuentra el plato de bajas frecuencias, y la estimación de los parámetros antes mencionados no es estrictamente razonable, pudiéndose fijar una frecuencia arbitraria de modo de tener datos indicativos [14].

5.3 Ruido 1/f

El nombre se origina de la dependencia de la PSD con la frecuencia. La potencia espectral decae con el aumento de la frecuencia, con una tendencia lineal. Por tanto PSD es proporcional a f^n , siendo n<0, n se denomina pendiente de roll–off [13]. Análisis de señales simuladas indican que cuando el transitorio de corriente muestra nacimiento o muerte repentina el límite de alta frecuencia del PSD varía con f^2 [11]. Un nacimiento suave seguido de una muerte suave origina una tendencia f^4 . Por tanto, es probable definir una relación entre el ruido y el espectro de ruido [28]. Si se aplica ruido blanco de corriente a una capacitancia – como puede ser la doble capa electroquímica – produce ruido de potencial $1/f^2$. Si se aplica a una impedancia metal–electrolito con control por difusión se obtiene ruido de potencial 1/f [15]. Ya que hay una vinculación mediante la impedancia de interfase, es de esperar en datos experimentales que las pendientes obtenidas a partir de ruido de corriente y potencial originen distintos valores de pendiente de roll–off.

6 Fuentes de ruido en sistemas corrosivos

Disolución con control por activación.

Podríamos esperar que este tipo de corrosión sea libre de ruido, con los átomos liberándose del enlace metálico a una velocidad constante. Sin embargo, durante un proceso perfectamente homogéneo tendremos fluctuaciones en la velocidad debido al movimiento browniano en el electrolito. Además, un proceso de disolución uniforme ocurre como una serie de estallidos, donde el proceso es activado por el primer átomo desprendido (efecto de nucleación). Para estos procesos los valores de *q* corresponden a la carga liberada por 10^2 a 10^6 átomos. La PSD involucrada en estos procesos están reportadas como $2nI_{CORR}$ A²/Hz, siendo *n* el número de electrones involucrados en cada estallido [14].

Las medidas son comparables con el ruido generado por el instrumental de medida, por lo que se necesitan condiciones más controladas: apropiado rango de frecuencias de medida y filtrado para prevenir *aliasing*.

Corrosión por picado (*pitting*).

El proceso de iniciación del picado es a menudo descrito como resultado de nucleación, crecimiento y muerte de un *pit* – picado o picadura – metaestable, dando transitorios de corriente que duran en el orden de un segundo, y que envuelven cargas del orden de 10^{-6} C, correspondientes a 10^{12} átomos. Por esto el ruido asociado a corrosión por pitting es mucho mayor que el asociado a corrosión uniforme [13].

La PSD esperada de una serie de transitorios es la suma de los espectros individuales, influyendo en la traza total la amplitud y la forma de los transitorios individuales.

Los registros de corriente de pits metaestables consisten en un lento crecimiento, seguidos de una abrupta caída (para hierro y acero inoxidable) o por el contrario de un moderado crecimiento de corriente seguido de una lenta caída de corriente (acero al carbono y aleaciones de aluminio) [1].

À bajas frecuencias donde los pits metaestables individuales pueden ser considerados como instantáneos, se puede utilizar el desarrollo de ruido de disparo. Este análisis permite conocer dimensiones del pit y carga asociada al evento [13].

Fluctuaciones por transporte de masa.

Fluctuaciones en el ancho de la capa límite por procesos de transporte de masa provocan fluctuaciones en la corriente. Esto se da en forma más notoria en condiciones turbulentas, pero también en condiciones nominalmente laminares es de esperar que el proceso ocurra. No es claro que esta fuente de ruido pueda ser analizada como proceso de Poisson [2].

Impacto de partículas.

El impacto de partículas sólidas o burbujas de gases pueden provocar aumento de la corrosión por rompimiento o reducción de la capa de productos de corrosión. El ruido producido puede ser analizado de manera similar a lo descrito para pits inestables [16].

> Nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

Cuando el desprendimiento de hidrógeno es la reacción catódica predominante, es claro que el crecimiento y el desprendimiento de burbujas de hidrógeno provocan transitorios en el flujo de corriente. El método de análisis es similar al de pits inestables, aunque no es posible la estimación de la carga asociada ya que el proceso depende fuertemente de estado físico del electrodo [15].

> Corrosión por efecto rendija ("crevice corrosion").

La corrosión por efecto rendija en sus estadios de iniciación y propagación tienen características similares a los de pits metaestables. Sin embargo se diferencian de los pits por presentar una importante caída del potencial ya que la rendija activa polariza la superficie exterior (fuera de la rendija). Si la caída de potencial es permanente – visualmente el registro de potencial –el efecto rendija es estable. Si la superficie exterior no es capaz de sustentar la corriente necesaria para que la rendija sea activa, ocurrirán oscilaciones en el registro de potencial, y la rendija alternará del estado activo al pasivo [12].

> Quiebre por fatiga (*"stress corrosion cracking"*)

El desarrollo de este proceso puede avanzar de manera continua o discontinua, teniendo comportamientos para la técnica de ruido electroquímico totalmente diferentes. En los crecimientos de quiebres discontinuos se producen transitorios de corriente cuando nueva superficie es expuesta – se analiza de manera similar a picado metastable –. Para crecimiento continuo de quiebres se registran bajos niveles de ruido. En este caso el quiebre se propaga profundamente en el metal y se estaría trabajando en el límite de detección de la técnica de ruido electroquímico.

Corrosión por fatiga

Es de esperar que en este tipo de corrosión el ruido generado dependa del ciclo de la carga aplicada [14].

Corrosión intergranular

Presenta características similares a *stress corrosion cracking* en un proceso continuo.

Corrosión galvánica.

No se han realizado estudios sistemáticos en este tipo de corrosión por ruido electroquímico, si bien hay trabajos en que se registraron potenciales o corrientes entre dos electrodos de distintos metales acoplados [14].

Superficies pintadas

Los datos obtenidos por ruido electroquímico deben ser tomados con precaución. Existe una importante resistencia (electrolito – pintura – metal) por lo tanto los niveles de medida de corriente son muy bajos y comparables al ruido instrumental. Por otra parte las superficies pintadas tienen tendencia a exhibir asimetría de los dos electrodos de medida [29].

7 Ruido electroquímico para detección de corrosión localizada

Los procesos de corrosión localizada tienen una particular respuesta para la técnica de ruido electroquímico, considerándose ésta como una ventaja sobre otras técnicas electroquímicas [13].

Muchos procesos corrosivos se desarrollan a través de eventos transitorios independientes, los cuales pueden ser estudiados utilizando el análisis de ruido de disparo. De esta manera se puede estimar los parámetros I_{CORR} , q y f_n de los transitorios mencionados anteriormente. Dichos parámetros están vinculados por la relación [14]:

 $I_{CORR} = qf_n$

(30)

Por tanto podemos identificar el tipo de corrosión evaluando q y f_n.

Un valor grande de f_n (alrededor de 1kHz) es indicativo de que muchos eventos están ocurriendo y que por tanto que la corrosión es probablemente uniforme. Por el contrario, un bajo valor de f_n indicaría un proceso localizado [14].

El valor de carga – q – indica la magnitud del evento individual. Grandes valores de carga no son determinantes de localización del proceso: experimentaciones de idénticos electrodos en distintos medios presentan corrosión generalizada y localizada teniendo similares cargas asociadas – pero distintas f_n , alta y baja respectivamente –. Los sistemas pasivos presentan valores muy bajos de q – el valor de f_n tanto puede bajo o alto – [14].

Como se mencionó anteriormente el análisis de ruido de disparo es estrictamente aplicable cuando se producen pulsos de carga. Sin embargo en casos en que la evidencia de que el fenómeno ocurra mediante eventos individuales es baja, se estiman igualmente q y f_n , denominándose en estos casos "carga característica" y "frecuencia característica" [14].

Otro criterio para conocer la localización del proceso - el más extendido en la literatura – es calcular parámetros que evalúen la variación del ruido de corriente, comparándolos con el valor medio. Los valores de dichos parámetros son respaldados por evidencia experimental, sin que haya una base teórica en los mismos [13].

El coeficiente de variación de corriente – la desviación estándar dividido la media – es de esperar que aumente con el grado de localización del proceso.

Como parámetro sustituto del coeficiente de variación se propuso utilizar el parámetro denominado índice o parámetro de localización, grado de actividad localizada o "pitting index":

Índice de localización =
$$\frac{\sqrt{l_n^2}}{l_{RMS}}$$
 (30)

Donde I_{RMS}: corriente media cuadrática (incluyendo la tendencia).

El valor medio esperado de intensidad entre dos electrodos idénticos es cero (o muy pequeño). Por lo tanto podemos obtener valores altos aún con desviaciones estándar chicas. Asimismo los parámetros mencionados son extremadamente sensibles a problemas de asimetría de electrodos, teniendo gran variabilidad ante pequeños cambios en la media.

La skew y la curtosis de corriente y el potencial se mencionan como indicadores en problemas prácticos del grado de localización [12]. Sin embargo se mencionan limitaciones en su utilización. Si se considera un proceso con pocos transitorios en el período de medida, si estos son unidireccionales producirán una distribución sesgada, con una curtosis positiva; si los transitorios ocurren bidireccionalmente entre los electrodos, el sesgo tenderá a cero en tanto la curtosis no se verá afectada [14]. Si el número de transitorios se incrementa las distribuciones de corriente y potencial tenderán a ajustar a una distribución normal – consecuencia del teorema central del límite –, y por tanto la skew y la curtosis normalizada tenderán a cero [14].

Ambos parámetros tienen un error asociado grande que debe ser tenido en cuenta: para una distribución normal los errores estándar para skew y curtosis son $\sqrt{6}$ /N y

 $\sqrt{24}$ /N respectivamente, siendo N el número total de muestras [14].

Otro aspecto a tener en cuenta es la sensibilidad de estos parámetros a la deriva y a transitorios de período largo, estos efectos pueden ser minimizados por remoción de tendencia o filtrado [14].

La pendiente de roll–off del espectro de potencia de potencial o corriente, ha sido propuesto como indicador de la localización del proceso. El fundamento de esta propuesta está basado en la dependencia de la pendiente del roll–off de la forma de los transitorios desarrollados. Transitorios con nacimientos y finales suaves o triangulares se asocian a fenómenos generalizados, en tanto los pits metaestables presentan nacimientos o finales abruptos y por tanto sus espectros serían $1/f^4$ y $1/f^2$ (generalizado y localizado respectivamente) [11]. El método es cuestionado ya que los resultados anteriores son obtenidos para análisis de transitorios individuales – o conjunto de pocos datos –. Para conjuntos de datos amplios los resultados obtenidos son ambiguos, no encontrándose una relación entre el tipo de corrosión y la pendiente obtenida [14].

Se ha propuesto la utilización de métodos de redes neuronales [27] para identificar la localización. En estas redes se utilizan los registros de tiempos como alimentación, siendo el tipo de corrosión – determinada por otro método – la salida. El método de análisis no es sencillo y los resultados obtenidos son ambiguos [15].

8 Referencias

- 1 Gabrielli, C.; Keddam, M.; "Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques", Electrochemical and Optical techniques for Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Kluwer Academic Publisher, (1991), pp 135-190.
- 2 Dawson, J.L.; "Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?" – Jhon L. Dawson, J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 3-35.
- 3 EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instruments Group, Applications Note: AC-2, Evaluation of Organic Coatings by Electrochemical Impedance Measurements.
- 4 Scully, J.R.; "Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates"; Corrosion (56) 2, NACE, (2000).
- 5 ASTM Standard G 59, "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", Annual Books of Standards (West Conshohocken, PA: ASTM).
- 6 Newton, C.J.; Sykes, J.M.; "A Galvanostatic Pulse Technique for Investigation of Steel Corrosion in Concrete", Corrosion Sciense (28) 11, Pergamon Press, (1988).
- 7 "Electrochemical Impedance, Analysis and Interpretation"; J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig; (Eds); ASTM; (1993), pp 9-22.
- 8 Iverson, P.; "Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys", Corrosion Science, (22) 4, (1981).
- 9 Hladky, K.; Dawson, J.L.; "The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise", Corrosion Science, (22) 3, (1982).
- 10 Huet, F.; Bautista, A.; Bertocci, U.; "Listening to Corrosion", The Electrochemical Society Interface, Winter, (2001).
- 11 Cheng, Y.; Luo, J.; Wilmott, M.; "Spectral analisys of electrochemical noise with different transient shapes", Electrochimica Acta, 45 (2000).
- 12 Holcomb, G.R.; Covino, B.S.; "State–of–the–Art Review of Electrochemical Noise Sensors"en on web site of NETL, United States Department of Energy at: <u>http://www.netl.doe.gov/scng/publications/ENStateoftheArt.pdf</u>
- 13 Cottis, R.; Llewellyn, A.; "Electrochemical Noise"; Electrochemistry for Corrosion; UMIST; http://www.cp.umist.ac.uk
- 14 Cottis, R.A.; "Interpretation of Electrochemical Noise Data", Corrosion, NACE, (57) 3, (2001).
- 15 Oppenheim, A. and Schaffer, R.; Discrete Time Signal Processing Prentice-Hall International Editions, Englewood Cliffs; (1989), pp 141-215.
- 16 Mansfeld, F.; Sun,.Z.; "Technical Note: Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis", Corrosion, NACE, (55) 10, (1999).
- 17 Beaunier, L.; Frydman, J.; Gabrielli,C; Huet, F.; Keddam, M.; "Comparison of Spectral Analysis with FFT and MEM. Application to the Role of Molibdenum Implantation on Localized Corrosion of Type 304 Stainless Steel", J.R. Kearns, J.R.Scully, P.R Roberge, D.L.Reichert, J.L.Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 114-128.
- 18 Legat, A.; Govekar, E.; "A Comparison of Spectral and Chaotic Analysis of Electrochemical Noise", J.R. Kearns, J.R.Scully, P.R Roberge, D.L.Reichert,

J.L.Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 129-141.

- 19 Pechiar, J.; "Procesos estocásticos"; IIE, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay; Versión 0.2, (2002).
- 20 Broockwell, D., Davis, R.; "Time Series: Theory & Methods"; Springer Series in Statistics; USA; (1991), pp 330-374.
- 21 Cooley, J.L: and Tuckey, J.W.; Mathematics Computation, (19) 90, (1965).
- 22 Weisstein, E.;. "Maximum Entropy Method." From <u>MathWorld</u>--A Wolfram Web Resource. <u>http://mathworld.wolfram.com/MaximumEntropyMethod.html</u>, Acceso 1/2004.
- 23 Liu, X.F.; Wang, H.G.; Gu, H.C.; "Analysis of Electrochemical Noise With Wavelet Transform", NACE, Corrosion, (57) 10, (2001).
- 24 Legat, A.; Govekar, E.;"A Comparison of Spectral and Chaotic Analysis of Electrochemical Noise"; J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 129-141.
- 25 Reichert, D.; "Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosion Rates"; J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 79-89.
- 26 Kelly, R.; "Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions"; J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 101-113.
- 27 Aballe, A.; Bautista, A.; Bertocci, U.; Huet, F.; "Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications", NACE, Corrosion, (57)1, (2001).
- 28 Bertocci, U.; Huet, F.; Jaoul, B.; Rousseau, P.; "Frecuency Análisis of Transients in Electrochemical Noise: Mathematical Relationships and Computer Simulations", NACE, Corrosion, (56) 7, (2000).
- 29 Xiao, H.; Mansfeld, F.; "Evaluation of Coating Degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis", J. Electrochem. Soc., (141) 9, (1994).
- 30 Barton, T.F.; Tuck, D.L.; Wells, D.B.; "The Identification of Pitting and Crevice Corrosion Spectra in Electrochemical Noise Using an Artificial Neural Network", J.R. Kearns, J.R.Scully, P.R Roberge, D.L.Reichert, J.L.Dawson (Eds), Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications, ASTM, West Conshohocken, PA, (1996), pp 157-169.

Anexo 2: Espectroscopía Mössbauer

Índice

Anexo 2: Espectroscopía Mössbauer		
1 Antecedentes		
2 El descubrimiento de Mössbauer		
3 Características del espectro Mössbauer		
3.1	Magnitud del efecto de resonancia (ε)	106
3.2	Ancho de banda	107
3.3	Desplazamiento isomérico (IS)	108
3.4	Desdoblamiento cuadrupolar (QS)	109
3.5	Estructura magnética hiperfina (HMFD)	111
3.6	Coeficientes de Temperatura de los Parámetros Mössbauer	113
4 Referencias		
Anexo 2: Espectroscopía Mössbauer

El presente anexo es un resumen de trabajos de divulgación [1] acerca de espectroscopía Mössbauer. Se señalan los aspectos que a juicio del autor se consideran más importantes para lograr un conocimiento básico acerca de dicha técnica.

1 Antecedentes

En los distintos estudios de espectroscopía en donde son observadas líneas o bandas – espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía de masa – la excitación de la transición analizada se logra usando una fuente cuántica con una respuesta ancha o casi plana sobre una rango de energías, o por barrido de un amplio rango de energías a través de una ventana variable.

Es solamente en la espectroscopía fluorescente en donde una banda angosta de energía emitida por una fuente cuántica exactamente coincide con la energía de transición en el material absorbente. Debido al considerable éxito de la espectroscopía de resonancia, varios intentos se han realizado luego del descubrimiento de la radiación gamma para extender las técnicas de espectroscopía de fluorescencia a las transiciones nucleares. Casi todos los intentos han quedado inconclusos debido a que las absorciones resonantes eran muy pequeñas.

La razón de estas fallas en el caso de las transiciones nucleares, aparentemente está dado por el tamaño del ancho de banda de la transición comparado con la energía de retroceso sufrida por la fuente y el material absorbente como resultado de la transición.

El ancho de la banda espectral emitida (Γ) por la fuente es relacionado con el promedio de vida (τ) del estado excitado por el principio de incertidumbre:

$$\Gamma \tau = \hbar \tag{1}$$

Por lo que

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6.58 \times 10^{-16}}{\tau(seg)} ev$$
⁽²⁾

En las transiciones ópticas donde τ es del orden de 10⁻¹⁰ s, Γ es aproximadamente 7x10⁻⁶ ev. En el caso de excitación fluorescente, donde τ podría durar unos segundos más, Γ sería menor a 10⁻¹⁶ ev.

Cuando ocurre una transición nuclear desde una estado E_e a otro E_g con emisión de un fotón, por la conservación del momento se requiere que el momento del átomo retrocediendo en una dirección (p_M), sea igual y opuesto al momento del fotón emitido en la dirección contraria (p_γ).

La energía cinética del átomo que retrocede es E_R , entonces para un átomo de masa M y velocidad v está dada por:

$$E_R = 1/2 M v^2 = \frac{p_M^2}{2M}$$
(3)

Además, el momento del fotón se relaciona con la energía por:

$$E = p_{\gamma}c \tag{4}$$

$$p_{\gamma}^2 = \frac{E_{\gamma}^2}{c^2}$$

Igualando ambos momentos llegamos a:

$$E_R = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \tag{6}$$

Debido a la conservación del momento es que E_{γ} - E_R = E_t , siendo E_t la energía de transición, e igual a la diferencia de las energías de los distintos estados ($E_e - E_g$). La energía requerida para excitar el átomo debe ser mayor a E_t en una cantidad igual a E_R .

(5)

En las transiciones ópticas, E_R es mucho menor que el ancho de banda natural por lo que puede observarse resonancia a pesar de que la línea de emisión esta desplazada de la línea requerida para la absorción, hacia la zona de más baja energía en $2E_R$. Esta situación se representa esquemáticamente en la Figura 1a. Un valor típico de la relación de la energía de retroceso con el ancho de banda (E_R/Γ) para transiciones ópticas es $2x10^{-4}$.



Figura 1 a) Superposición de las líneas de emisión y absorción en las transiciones ópticas. b) Ausencia de superposición de las líneas de emisión y absorción en las transiciones nucleares que involucran átomos libres de retroceso.

En el caso de las transiciones nucleares, una mayor energía de transición implica una mayor energía de retroceso y para que los estados excitados tengan una vida media del orden de las transiciones ópticas, la relación E_R/Γ tendría que ser mucho mayor. Esto reduce la superposición entre la línea emitida por la fuente y la línea requerida para lograr la transición en la absorción a un valor insignificante, como se muestra en la Figura 1b. Esta es la razón por la que los espectros de resonancia nuclear son difíciles de observar.

En los primeros intentos para observar la resonancia de los rayos gamma, un número importante de experimentos fueron diseñados para encontrar la energía correspondiente a $2E_R$ en donde el emisor y el absorbente estaban fuera de la resonancia. Muchos de estos métodos utilizan el hecho de que el emisor (fuente) que tiene una velocidad *v* con respecto al eje de propagación de la fuente cuántica, imparte al cuanto una energía Doppler, E_d , tal que:

$$E_d = \frac{vE_{\gamma}}{c} \tag{7}$$

La velocidad *v* puede alcanzarse mecánica o térmicamente. La fuente del fotón es montada en un pistón de movimiento rápido o en un volante y las observaciones son realizadas durante aquella fracción del ciclo mecánico en donde se obtiene una apropiada componente de la velocidad en la dirección del absorbente.

Los métodos de la excitación térmica están basados en la relación entre la energía de traslación y la temperatura para un gas monoatómico.

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}kT$$
 (8)

En donde:

$$v = \left[\frac{3kT}{M}\right]^{1/2} \tag{9}$$

k: constante de Boltzmann

A partir de $E_d = 2E_R$, y aplicando las ecuaciones (7) y (9) llegamos a:

$$T = \frac{4Mc^2 E_R^2}{E_{\gamma}^2 k}$$
(10)

Siendo T la temperatura necesaria para obtener la velocidad media cuadrática, tal que se logre la energía Doppler requerida para compensar la pérdida de energía de retroceso.

2 El descubrimiento de Mössbauer

El físico alemán R. L. Mössbauer realizando un estudio de resonancia de absorción en Ir¹⁹¹ descubrió que el rayo gamma de menor energía (129 Kev) y su resultante pequeña energía de retroceso (0.046 ev) requerían una compensación Doppler de temperatura de solamente 260°C. De forma de reducir la superposición natural debida a la excitación térmica que aún persiste a temperatura ambiente, enfrió la fuente y el material absorbente en un baño de nitrógeno líquido a 78 K. En vez de encontrar la esperada disminución en el efecto de resonancia, Mössbauer observó un marcado aumento de la absorción de resonancia por parte del material absorbente (un marcado aumento, en este caso, significa un cambio de 3% en la transmisión).

Mössbauer llegó a la conclusión de que un aumento en la superposición de la resonancia, atribuible a una disminución en la transmisión, se logró debido a que una fracción apreciable de los eventos de emisión y absorción ocurría sin pérdida apreciable de la energía de retroceso. Esta situación ocurre dado que bajo las condiciones del experimento, la masa efectiva de retroceso – M en ecuación (6) – se transforma en la masa total de la red del cristal (o metal) y no en la masa del átomo individual.

En el caso de que la transición nuclear tenga un ancho de banda Γ , es posible modular la energía del fotón emitido por la fuente o aceptado por el material absorbente, impartiendo a la fuente una velocidad Doppler *v*, tal que:

$$v = \frac{\Gamma c}{E_t}$$

(11)

3 Características del espectro Mössbauer

En la sección anterior hemos visto que para obtener un espectro de absorción de resonancia de rayo gamma es necesario relacionar la intensidad de transmisión con la velocidad instantánea de la fuente.

Un espectro Mössbauer típico se muestra en la Figura 2, en el mismo se grafica el total de eventos (cuentas) observadas en función de la velocidad de la fuente (por convención el movimiento de la fuente hacia el material absorbente es positivo).



Figura 2 Espectro Mössbauer típico, se representa porcentaje de absorción contra velocidad de la fuente

El perfil de máxima resonancia obedece idealmente la relación de Lorentz:

$$I(E) = \frac{constante}{\left(E - E_0\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)\overline{\Gamma}^2}$$
(12)

En donde E₀ es la energía Doppler (en unidades de velocidad) en la máxima resonancia. Dado que la línea de resonancia que se observa es una medida de la superposición de dos bandas de ancho Γ , la medida total del ancho a la mitad del máximo es $2\Gamma = \overline{\Gamma}$.

Los parámetros del espectro Mössbauer que presentan interés a efectos de caracterización de compuestos son:

- > magnitud del efecto de resonancia (ϵ)
- ancho de banda (Γ)
- desplazamiento isomérico (IS)
- desdoblamiento cuadrupolar (QS)
- estructura magnética hiperfina (MFHD)
- asimetría de línea
- > coeficientes de temperatura de los parámetros antes mencionados

3.1 Magnitud del efecto de resonancia (ɛ)

En la mayoría de los experimentos, las transiciones nucleares de interés vienen acompañadas de otras radiaciones. En el caso del Co⁵⁷ (Fe⁵⁷), además de los 14.4

Kev del rayo gamma de la "línea Mössbauer", hay una población igual de precursores de eventos de 123 Kev, así como también un 9% de radiación de 137 Kev y numerosos rayos X de baja energía que alcanzan para efectos Auger. Luego de una resolución cuidadosa de la energía, alguna fracción de esta radiación puede alcanzar el detector y contribuir a la velocidad de conteo, y aún distribuirse sobre el rango de velocidades Doppler. Es por esta razón que los valores absolutos de ε están raramente accesibles experimentalmente, dado que este parámetro depende de la fracción de todos los eventos detectados que son razonablemente absorbidos. Además, la magnitud de ε depende del número de núcleos absorbentes en el paso atravesado por el haz. Para núcleos tales como Tm¹⁶⁹, Ta¹⁸¹, y Au¹⁹⁷, que son los únicos núcleos estables de los elementos, el enriquecimiento isotópico no es posible (ni necesario). En el caso de núcleos de gran abundancia tal cómo Er¹⁶⁶ (33%), Hf¹⁷⁷ (18.5%), W¹⁸² (26.4%), Ir¹⁹¹ (38.5%), y Ir¹⁹³ (61.5%), el enriquecimiento isotópico del

(18.5%), W¹⁰² (26.4%), Ir¹⁰¹ (38.5%), y Ir¹⁰⁰ (61.5%), el enriquecimiento isotòpico del material absorbente usualmente no es necesario y puede en el mejor de los casos aumentarse ε por un pequeño factor. Para núcleos Mössbauer de baja abundancia, tales cómo Fe⁵⁷ (2.17%), Zn⁶⁷ (4.11%), y Yb¹⁷⁰ (3.03%), un marcado aumento en ε puede ser alcanzado trabajando con material absorbente enriquecido con núcleos resonantes.

En casos donde existe la posibilidad de elegir la red del núcleo de la fuente disponible, grandes efectos de resonancia pueden ser observados usando una línea simple emitida en la matriz de alta temperatura de Debye. Esta línea simple emitida por la fuente facilita el análisis de los datos. En la mayoría de los casos métodos de ensayo y error son requeridos para la matriz de la fuente que dará los mayores valores de ε para un material absorbente dado. Para experimentos de resonancia Mössbauer en compuestos de hierro, la difusión de Co⁵⁷ en acero inoxidable, cromo metálico, paladio, platino o cobre parece dar el mayor efecto de resonancia.

Los valores relativos de ε , que dependen de la probabilidad de la emisión libre de retroceso (*f*) y de la absorción (*f*') así como también del espesor efectivo del absorbente, pueden ser fuertemente dependientes de la temperatura. Medidas de ε a varias temperaturas de absorción pueden ser usadas para calcular la temperatura de Debye para la absorción. Valores relativos de ε son también útiles en el estudio de interacciones magnéticas hiperfinas (HMFD), principalmente aquellas debidas a los fenómenos magnéticos.

3.2 Ancho de banda

El ancho de la transición nuclear (nivel de energía) esta dado por el principio de incertidumbre de Heisenberg según:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \tag{13}$$

En el caso de la de-excitación nuclear, hay usualmente dos procesos compitiendo que vacían uno de los dos estados de energía superior: emisión gamma y conversión interna. El nivel de energía del rayo gamma, Γ_{γ} , esta relacionado con el ancho total Γ del estado excitado por:

$$\Gamma_{\gamma} = \frac{1}{1+a}\Gamma$$
(14)

en donde "*a*" es el coeficiente de conversión interna. El coeficiente "*a*" no es un número trivial en las transiciones Mössbauer. Valores típicos son: 15 para el Fe⁵⁷ (14.4 Kev), 7.3 para el Sn¹¹⁹ (23.8 Kev), y 2.5 para el Au¹⁹⁷ (77 Kev). Dado que en las experiencias Mössbauer hay combinación de transiciones, el ancho (el ancho a la mitad del máximo) de la banda de resonancia, $\overline{\Gamma}$, nunca puede se menor que el doble del ancho natural de banda; $\overline{\Gamma} \ge 2\Gamma_{\gamma}$. En la práctica, raramente se observa

bandas de resonancia de $2\Gamma_{\gamma}$, dado que el espesor finito tanto de la fuente como del material absorbente tiende a ensanchar la banda de resonancia. Además, la resolución de los límites de velocidades en el movimiento, la presencia de defectos e impurezas en el estado sólido y los efectos térmicos tienden a aumentar el ancho de la banda de resonancia.

El ancho de la banda de resonancia que es observado utilizando un material estándar (además de la magnitud de ε) es la medida más confiable de la calidad de la fuente Mössbauer.

Al igual que en los experimentos ópticos, existe una relación inversa entre la resolución y el ancho de banda de la fuente, por tanto para un núcleo dado la máxima información será obtenida con una fuente de mínimo $\overline{\Gamma}$. Dado que $\overline{\Gamma}$ es relacionado con el número de átomos absorbentes en el camino atravesado, y que la magnitud del efecto de resonancia también depende de este valor, hay que realizar un estudio de compromiso entre mayor ε y un ancho de la banda de resonancia, y pequeño ε y menor valor de $\overline{\Gamma}$. Como ε también depende de la absorción de la radiación gamma no resonante para otros átomos en el paso óptico (usualmente de alto peso atómico), este compromiso se alcanza usualmente por métodos empíricos.

3.3 Desplazamiento isomérico (IS)

El parámetro Mössbauer que mayor información química nos reportda es el desplazamiento isomérico (isomeric shift), se define como el desplazamiento del máximo de resonancia respecto a velocidad cero. En el caso de un espectro con una estructura hiperfina, el desplazamiento isomérico hace referencia al desplazamiento del centro del espectro de resonancia respecto a velocidad cero.

El desplazamiento isomérico proviene del hecho de que el núcleo de un átomo ocupa un volumen finito. Para un núcleo esférico, este volumen es V= $4/3\pi R^3$, siendo $R \approx 1.2 \times 10^{-13} A^{1/3}$. Si el núcleo tiene una distribución de carga uniforme, se asume dentro del núcleo que el potencial debido a la carga a una distancia radial *r* del origen es:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{R} \left[-\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \qquad \text{para } r < R \qquad (15i)$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \qquad \text{para } r > R \qquad (15ii)$$

En una aproximación no relativista, la densidad electrónica en el núcleo es significativamente grande sólo para los electrones s y puede ser aproximada por $\Psi_s^2(0)$. (Realmente para los electrones $p_{1/2}$, el término de probabilidad no es cero y no puede ser ignorado para núcleos pesados).

Debido a que el núcleo en el estado excitado y en el fundamental no tiene el mismo radio de distribución de carga equivalente, los electrones s interactuaran diferente con la carga del núcleo.

La perturbación de la energía debido a la interacción es:

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \Psi_s^2(0)$$
 (16)

La diferencia de perturbación entre el estado excitado y el fundamental es:

$$\delta\Delta E = \frac{2}{5}\pi Z e^2 \Psi_s^2(0) R^2 \frac{\delta R}{R}$$
(17)

Donde $\delta R = R_{excitado} - R_{fundamental}$. En la práctica $\delta(\Delta E)$ no es medida, pero se puede evaluar solamente con respecto a un par fuente – material absorbente dado. Para un par de átomos resonantes, la energía del desplazamiento isomérico es:

$$E_{1S} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left[\Psi_s^2(0) \right]_a - \left| \Psi_s^2(0) \right|_s \right]$$
(18)

En donde las funciones de onda de los dos electrones s se refieren al material absorbente y a la fuente respectivamente. La energía del desplazamiento isomérico es observada en el experimento de resonancia como un desplazamiento Doppler, que ocurre a la siguiente velocidad:

$$v = \frac{4\pi Z e^2 R^2}{5E_{\gamma}} \frac{\delta R}{R} \left[\Psi_s^2(0) \right]_a - \left| \Psi_s^2(0) \right|_s = IS$$
(19)

El aumento fraccional en el radio del núcleo, Δ R/R, ha sido calculado para un número de núcleos Mössbauer, siendo para el Fe⁵⁷, - 1.8 X 10⁻³, para el Sn^{119m}, 1.16 X 10⁻⁴, y para el Au¹⁹⁷, 3 X 10⁻⁴.

Dado que el desplazamiento isomérico se alcanza por la diferencia en $\Psi_s^2(0)$ entre la fuente y el material absorbente, los valores absolutos del desplazamiento tienen poca importancia. Aunque medidas más precisas han determinado diferencias del desplazamiento entre la fuente y el material absorbente, aparentemente existiría una dependencia con la historia de la preparación de la fuente. Para sobrellevar esta dificultad, los desplazamientos isoméricos se reportan para una fuente particular y un material absorbente de referencia. En el caso de fuentes de Co⁵⁷, el material absorbente de referencia utilizado en la antigüedad era el Na₂-[Fe(CN)₅NO].2H₂O, que esta disponible con alta pureza, es estable, tiene un ancho de banda fino, y tiene gran *f* a temperatura ambiente. Actualmente el patrón utilizado es α -Fe⁵⁷. Un número interesante de correlaciones entre las propiedades químicas y los desplazamientos isoméricos han sido reportados. Se ha comprobado que para un

desplazamientos isoméricos han sido reportados. Se ha comprobado que para un número de hierro tetracarbonilo el desplazamiento isomérico es una función lineal del desdoblamiento cuadrupolar nuclear, mientras que los resultados de los espectros de otros compuestos de hierro orgánicos pueden ser interpretados tratando el desplazamiento como una propiedad molecular aditiva.

3.4 Desdoblamiento cuadrupolar (QS)

El nivel de energía correspondiente al momento de spin nuclear de la integral media impar I tiene una degeneración doble (I+1/2) en un campo eléctrico simétrico de geometría esférica. En cualquier otro caso (cuando el campo del gradiente tensor no desaparece en el núcleo) la degeneración se disipa y el nivel nuclear que se desdobla en las componentes (I+1/2) tiene el mismo centro que el nivel no desdoblado. Este desdoblamiento es esquematizado en la figura 3.



Figura 3 – Desdoblamiento cuadrupolar original

La interacción entre el momento nuclear cuadrupolar Q y el tensor gradiente del campo eléctrico es observada en el espectro Mössbauer como un desdoblamiento de la línea de resonancia como se muestra en la figura 4.



Figura 4 Espectro Mössbauer donde se aprecia el desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar

La presencia de un gradiente de campo distinto de cero en el núcleo, es determinado primariamente por la simetría de la distribución de los electrones alrededor del núcleo, el cual es dependiente de la simetría del enlace alrededor del átomo en cuestión. En general la presencia de los dos ejes perpendiculares o de mayor simetría resultará en un gradiente de campo cero, mientras que en los de menor simetría, se observará una interacción cuadrupolar. El gradiente de campo,

que es igual a la derivada segunda del potencial es usualmente expresado en términos de $\partial^2 V / \partial z^2 = eq$, y el parámetro asimétrico $\eta = \frac{\partial^2 V / \partial y^2 - \partial^2 V / \partial x^2}{\partial^2 V / \partial z^2}$

Usando esta notación, los "*eigenvalues*" del hamiltoniano que representan la interacción entre *Q* y el tensor *efg* son:

$$E_{Q} = \frac{e^{2} q Q}{4I(2I-1)} \left[3m_{I}^{2} - I(I+1) \left(1 + \frac{\eta^{2}}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$
(20)

Donde el número cuántico magnético m_l tiene valores I, I-1, ...-I. Cuando el átomo Mössbauer ocupa el sitio de la red que tiene un campo axial simétrico, $\partial^2 V / \partial x^2 = \partial^2 V / \partial y^2$ y por lo tanto $\eta = 0$, llegamos a:

$$\Delta E_{Q} = \frac{e^{2} q Q}{4I(2I-1)} [3m_{I}^{2} - I(I+1)] = QS$$
(21)

Para núcleos con spin 0 ó ½, el término 4I(2I-1) es nulo y como consecuencia ΔE_Q también. La resultante ausencia de desdoblamiento es debida al hecho que la distribución de carga en el núcleo es esférica y es independiente de la simetría de campo eléctrico debido a los ligandos. Para núcleos con I = 3/2, el término $\frac{[3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)}$ vale ¼ para $m_I = 3/2$ y - ¼ para $m_I = 1/2$. Por lo tanto la diferencia

en los dos "eigenvalues" de la interacción Hamiltoniana cuadrupolar es:

$$\Delta E_{Q} = \frac{1}{2} e^{2} q Q \left(1 + \frac{\eta^{2}}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(22)

El tensor del gradiente de campo eléctrico tiene dos grandes contribuciones, una debida al llenado incompleto (en simetría no esférica) de los electrones y la otra debida a las cargas de los átomos ligantes. El efecto de estas cargas distantes en la función de onda de los electrones asociados es usualmente considerado, y los ligandos que no están en simetría cúbica u octaédrica aumentarán el valor de efg, mas allá del que se obtendría debido al llenado de un único electrón.

Es importante destacar que la ausencia de desdoblamiento cuadrupolar no necesariamente implica químicamente simetría cúbica, sino solamente simetría cúbica de campo eléctrico.

3.5 Estructura magnética hiperfina (HMFD)

Cómo fue mencionado brevemente en la sección anterior, estados degenerados tales como + m_l y – m_l ocurren a la mima energía en una campo eléctrico asimétrico. Esta degeneración puede ser removida colocando el átomo Mössbauer en un campo magnético que se alcanza internamente (en el caso de materiales ferromagnéticos como el hierro metálico o Fe₂O₃) o puede ser generado por un mecanismo externo. Bajo estas condiciones, el efecto nuclear Zeeman es observado en donde cada nivel de energía nuclear se desdobla en $(2|m_1|+1)$ componentes como se observa en la Figura 5.



Figura 5 – Origen de la estructura magnética hiperfina

Las reglas de selección (para las transiciones dipolares) que gobiernan las transiciones permitidas son $\Delta m_I = 0$ y $\Delta m \pm 1$, por lo tanto un material absorbente con un estado excitado de *I* = 3/2 y un estado fundamental de *I* = 1/2, tendrá un espectro de 6 líneas. Datos típicos para hierro metálico se presentan en la Figura 5.6.



Figura 6 Porción del espectro Mössbauer del hierro metálico

La importancia de la estructura magnética es que provee un método para calibrar el espectómetro Mössbauer utilizando datos provenientes de otros. El desdoblamiento del estado fundamental del hierro metálico (+1/2, -1/2) ha sido determinado por NMR siendo de 3.92 mm/seg. Medidas recientes de alta precisión utilizando Mössbauer llevaron a valores de 3.924 ± 0.008 mm/seg., permitiendo el uso de hierro como material absorbente, para calibrar la escala de velocidad en un espectrómetro de velocidad no constante. En la práctica lo que se hace es determinar el espectro de absorción de hierro metálico como material absorbente usando una fuente con línea delgada y sin desdoblar. En el espectro de la Figura 5.6, el número de canales entre los picos 2 y 4 y entre los picos 3 y 5 debería ser igual y cada línea en cada par debería estar separada (a temperatura ambiente) por 3.924 mm/seg.

3.6 Coeficientes de Temperatura de los Parámetros Mössbauer

Aunque los parámetros del desplazamiento cuadrupolar y la estructura magnética hiperfina tienen importante dependencia con la temperatura, por lo que gran parte de la información relacionada con las propiedades de estado sólido de la red pueden ser extraídas, la presente discusión se centra solamente en la dependencia de la temperatura con la magnitud del efecto resonante, ε .

Como ha sido mencionado, ε es una función de f y f', y la observación experimental del efecto de resonancia depende de la condición que ninguna de sus fracciones libres de retroceso sean despreciables. La fracción libre de retroceso esta relacionada con el cuadrado del promedio de la amplitud de vibración $\langle x^2 \rangle$, por la siguiente ecuación:

$$f = \exp\left(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle \frac{E_{\gamma}^2}{h^2 c^2}\right)$$
(23)

en donde E_{γ} es la energía del cuanto gamma. El valor de $\langle x^2 \rangle$ para el átomo involucrado en la emisión o absorción puede ser derivado (al menos para las redes monoatómicas en la aproximación más simple) de la teoría de Debye de los calores específicos. En este modelo la temperatura Debye puede ser definida según:

$$\theta_D = \frac{h\,\varpi_{\text{máx}}}{k} \tag{24}$$

donde $\omega_{máx}$ es la frecuencia máxima de oscilación del átomo en la red, llegando a:

$$f = \exp\left(-\frac{3E_R}{2\theta_D k} \left\{1 + \frac{2\pi^2 T^2}{3\theta_D^2}\right\}\right)$$
(25)

cuando T << θ_D . Cuando T \rightarrow 0, la fracción libre de retroceso depende solamente del radio de la energía de retroceso E_R a la temperatura Debye, sustituyendo:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{6}$$

llegamos a:

$$f = \exp\left(-\frac{3E_{\gamma}^2}{4Mc^2k\theta_D}\right)$$
(26)

para el límite de baja temperatura.

A medida que la temperatura aumenta, el término T^2/θ_D^2 aumenta y reduce el valor de f y por lo tanto de ε por un factor e^{-T^2} . Para muchos compuestos iónicos y metálicos, θ_D es suficientemente grande por lo que la absorción en la resonancia es observable aún a temperatura ambiente. Para otros compuestos, sin embargo, la temperatura Debye es por debajo de 300 K y en muchas instancias la fuente y/o el material absorbente debe ser enfriado.

Es importante considerar la dependencia de ε con la temperatura en el momento de elegir una fuente Mössbauer. Aunque el enfriamiento a temperaturas de N₂ e H₂ líquido de la fuente y el material absorbente es fácilmente logrado, se dificulta debido al movimiento relativo entre ambos. Por esta razón las fuentes más convenientes son aquellas que tienen un apreciable f a temperatura ambiente.

Fuentes tales como Co⁵⁷, acero inoxidable, cobre, platino, paladio, cromo, etc., proveen una matriz adecuada y dan una única línea fina con valores de f apreciables, por lo que pueden ser usados a temperatura ambiente.

4 Referencias

1 Herber R. H., "Introduction to Mössbauer Specroscopy", Journal of Chemical Education, Vol. 42, Nº 4, April 1965.

Anexo 3. Estudio Morfológico

Experiencias Electroquímicas

En el presente Disco se encuentran los registros de estudio morfológico y los registros experimentales de ruido electroquímico. El mismo se halla organizado de la siguiente manera:

- Corridas Electroquímicas Especiales. Archivos correspondientes a estudios de ruido sobre acero decapado: estudio de incertidumbres, cambio de período de muestreo y cambio de electrolito.
- Base Científica Antártica Artigas
 - Experiencias de Ruido Electroquímico
 - Serie Normal
 - Tercer Serie Especial
 - Relevamiento Fotográfico
 - Microscopía de barrido electrónico
- Punta del Este
 - Experiencias de Ruido Electroquímico
 - Serie Normal
 - Serie Especial
 - Relevamiento Fotográfico
 - Microscopía de barrido electrónico

Para su visualización se debe contar con Acrobat Reader ®.

Anexo4. Programas de tratamiento de datos utilizados

```
Prog1
% entra desde Origin la matriz b (3x5143), primera columna tiempo, segunda
voltaje, tercera intensidad
a=b(523:4620,:);%recorta los 523 primeros y los 523 últimos puntos;
t=a(:,1);
v=a(:,2);
j=a(:,3);
p=polyfit(a(:,1),a(:,2),9);%halla polinomio de grado 9, de v contra t;
w=polyval(p,t);%columna formada por los coeficientes del polinomio
anterior;
plot(t,v,'.b',t,w,'+r');%grafica voltaje experimental vs. tiempo en azul y
el polinomio en rojo;
grid
title('Voltaje vs tiempo')
xlabel('tiempo(s)')
ylabel('voltaje(mV)');
pause
V=v-w;%halla residuos;
plot(t,V,'+g');%grafica los residuos vs. tiempo;
grid
title('Voltaje corregido vs tiempo')
xlabel('tiempo(s)')
ylabel('voltaje(mV)')
pause
m=mean(V);%media de los residuos;
s=std(V)%desviación estándard de los residuos;
Y=fft(V,5143);%calcula la tranfomada discreta de Fourier;
Pyy = Y.*conj(Y)/5143;%densidad de potencia espectral(PSD);
f=0.7*(1:5143)/5143;%calcula frecuencia
loglog(f,Pyy(1:5143));%gráfico de PSD contra frecuencia;
grid
title('PSD voltaje vs frecuencia')
xlabel('Frecuencia (Hz)')
ylabel('PSD (dB)')
pause
o=polyfit(a(:,1),a(:,3),9);
z=polyval(o,t);
plot(t,j,'.b',t,z,'+r');
grid
title('Dendidad de corriente vs tiempo')
xlabel('tiempo(s)')
ylabel('densidad de corriente(mA/cm2)')
pause
J=j-z;
plot(t,J,'+g');
grid
title ('densidad de corriente corregida vs tiempo')
xlabel('tiempo(s)')
ylabel('densidad de corriente(mA/cm2)')
pause
K=mean(j);%media de raw data;
M=mean(J);
S=std(J)
U=fft(J,5143);
Puu=U.*conj(U)/5143;
loglog(f, Puu(1:5143));
```

```
grid
title('PSD densidad de corriente vs frecuencia')
xlabel('frecuencia (Hz)')
ylabel('PSD (dB)');
pause
r=s/S
pause
pi=S/K
```

```
Ruido
```

```
% entra desde Origin la matriz b (3x5143), primera columna tiempo, segunda
voltaje,
% la tercera es el ruido y la cuarta es la tendencia elegida
clear A B
t=b(:,1);
v=b(:,2);
% A es cada fraccion de 10 elementos del vector voltaje
% B es un subvector de 10 elementos del vector tiempo
% M medianas en el voltaje
% T medianas en el tiempo
for K=1:514
j=1;
for l = (10 * (K-1) + 1) : (K * 10)
A(j) = v(1);
B(j)=t(l);
j=j+1;
end
M(K) = median(A);
T(K) = median(B);
end
% (T(j),M(j)) es el punto para la segmentaria cúbica, ie, un total de 514
puntos
% cálculo de la segmentaria que pasa por los puntos mediana
% Los datos de entrada corresponden a las medias de tiempo e intensidad (o
voltaje) cada diez datos (de los 5143)
% FPO es la derivada en tO, la tomamos como cero
% FPN es la derivada en tn (el ultimo tiempo) = 0
% las salidas son mj, bj, cj y dj para los intervalos
  la ecuacion de la segmentaria es S(x)=Sj(x)=mj+bj(t-tj)+cj(t-tj)^{2}+DJ(t-tj)
tj)^3 para t entre tj y t[j+1]
\% h es el paso entre cada media, ie cada 10 medidas 0.7*10=7
\% tiene que pasar por (T(1),M(1)) y (T(2),M(2)), en el pto. 1 la derivada
primera es nula
% a1T1^3+b1T1^2+c1T1+d1=M1
% 3a1T1^2+2b1T1+c1=0
clear a b c d L U Z S
h=7:
n=514;
FP0=0;
FPN=0:
a(1) = 3* (M(2) - M(1)) / h - 3* FP0;
a(n) = 3*FPN-3*(M(n)-M(n-1))/h;
for i=2:(n-1)
a(i) = 3* (M(i+1) - 2*M(i) + M(i-1)) / h;
% resolver el sistema tridiagonal por el metodo de CROUT
L(1) = 1;
U(1) = 0;
Z(1) = 0;
for i=2:(n-1)
L(i) = 2*(T(i+1) - T(i-1)) - h*U(i-1);
U(i)=h/L(i);
Z(i) = (a(i) - h*Z(i-1))/L(i);
end
L(n) = 1;
Z(n) = 0;
c(n) = Z(n);
for j=1: (n-1)
c(n-j) = Z(n-j) - U(n-j) * c(n-j+1);
b(n-j) = (M(n-j+1) - M(n-j)) / h-h*(c(n-j+1) - 2*c(n-j)) / 3;
d(n-j) = (c(n-j+1)-c(n-j)) / (3*h);
end
for i=1:513
```

```
S(i, 1) = a(i);
S(i,2)=b(i);
S(i,3) = c(i);
S(i, 4) = d(i);
end
% la ecuacion de la segmentaria es Sj(x) = aj+bj(t-tj)+cj(t-tj)^2+DJ(t-tj)^3
para t entre tj y t[j+1]
% h es el paso entre cada media, ie cada 10 medidas 0.7*10=7
% T(j) son los tiempos medianas
% M(j) son los voltajes o las intensidades medianas
 % t(j) son los tiempos medidos
% v(j) son los voltajes o intensidades medidos
for K=1:513
for l=(10*(K-1)+6):(K*10+5)
seg(1-5) = S(K, 1) + S(K, 2) * (t(1) - T(K)) + S(K, 3) * (t(1) - T(K))^{2} + S(K, 4) * (t(1) -
T(K))^3;
r(l)=v(l)-seg(l-5);
end
end
end
```

Butter

```
function [num, den, z, p] = butter(n, Wn, varargin)
%BUTTER Butterworth digital and analog filter design.
    [B,A] = BUTTER(N,Wn) designs an Nth order lowpass digital
00
00
    Butterworth filter and returns the filter coefficients in length
0
    N+1 vectors B (numerator) and A (denominator). The coefficients
9
    are listed in descending powers of z. The cutoff frequency
9
    Wn must be 0.0 < Wn < 1.0, with 1.0 corresponding to
9
    half the sample rate.
8
8
    If Wn is a two-element vector, Wn = [W1 W2], BUTTER returns an
8
    order 2N bandpass filter with passband W1 < W < W2.
9
    [B,A] = BUTTER(N,Wn, 'high') designs a highpass filter.
9
    [B,A] = BUTTER(N,Wn,'stop') is a bandstop filter if Wn = [W1 W2].
2
9
    When used with three left-hand arguments, as in
9
    [Z,P,K] = BUTTER(...), the zeros and poles are returned in
9
    length N column vectors Z and P, and the gain in scalar K.
9
8
    When used with four left-hand arguments, as in
8
    [A,B,C,D] = BUTTER(...), state-space matrices are returned.
8
8
    BUTTER(N,Wn,'s'), BUTTER(N,Wn,'high','s') and BUTTER(N,Wn,'stop','s')
9
    design analog Butterworth filters. In this case, Wn can be bigger
00
    than 1.0.
9
00
    See also BUTTORD, BESSELF, CHEBY1, CHEBY2, ELLIP, FREQZ, FILTER.
%
    Author(s): J.N. Little, 1-14-87
         J.N. Little, 1-14-88, revised
90
00
         L. Shure, 4-29-88, revised
00
         T. Krauss, 3-24-93, revised
00
    Copyright 1988-2000 The MathWorks, Inc.
9
    $Revision: 1.5 $ $Date: 2000/06/09 22:03:41 $
%
    References:
      [1] T. W. Parks and C. S. Burrus, Digital Filter Design,
8
          John Wiley & Sons, 1987, chapter 7, section 7.3.3.
2
[btype,analog,errStr] = iirchk(Wn,varargin{:});
error (errStr)
if n>500
      error('Filter order too large.')
end
% step 1: get analog, pre-warped frequencies
if ~analog,
     fs = 2;
      u = 2*fs*tan(pi*Wn/fs);
else
      u = Wn;
end
Bw=[];
% step 2: convert to low-pass prototype estimate
if btype == 1
              % lowpass
      Wn = u;
elseif btype == 2 % bandpass
      Bw = u(2) - u(1);
      Wn = sqrt(u(1) * u(2));
                              % center frequency
elseif btype == 3 % highpass
```

```
Wn = u;
elseif btype == 4 % bandstop
     Bw = u(2) - u(1);
     Wn = sqrt(u(1)*u(2)); % center frequency
end
% step 3: Get N-th order Butterworth analog lowpass prototype
[z,p,k] = buttap(n);
% Transform to state-space
[a,b,c,d] = zp2ss(z,p,k);
% step 4: Transform to lowpass, bandpass, highpass, or bandstop of desired
Wn
if btype == 1
                       % Lowpass
      [a,b,c,d] = lp2lp(a,b,c,d,Wn);
elseif btype == 2 % Bandpass
      [a,b,c,d] = lp2bp(a,b,c,d,Wn,Bw);
elseif btype == 3 % Highpass
      [a,b,c,d] = lp2hp(a,b,c,d,Wn);
elseif btype == 4 % Bandstop
      [a,b,c,d] = lp2bs(a,b,c,d,Wn,Bw);
end
% step 5: Use Bilinear transformation to find discrete equivalent:
if ~analog,
      [a,b,c,d] = bilinear(a,b,c,d,fs);
end
if nargout == 4
      num = a;
      den = b;
      z = c;
      p = d;
else % nargout <= 3
% Transform to zero-pole-gain and polynomial forms:
      if nargout == 3
            [z,p,k] = ss2zp(a,b,c,d,1);
            z = buttzeros(btype,n,Wn,Bw,analog);
           num = z;
           den = p;
            z = k;
      else % nargout <= 2
            den = poly(a);
            num = buttnum(btype,n,Wn,Bw,analog,den);
            % num = poly(a-b*c)+(d-1)*den;
      end
end
§_____
function b = buttnum(btype,n,Wn,Bw,analog,den)
% This internal function returns more exact numerator vectors
% for the num/den case.
% Wn input is two element band edge vector
if analog
    switch btype
    case 1 % lowpass
        b = [zeros(1, n) n^{(-n)}];
        b = real(b*polyval(den,-j*0)/polyval(b,-j*0));
```

```
case 2 % bandpass
        b = [zeros(1,n) Bw^n zeros(1,n)];
        b = real( b*polyval(den,-j*Wn)/polyval(b,-j*Wn) );
    case 3 % highpass
        b = [1 \text{ zeros}(1, n)];
        b = real(b*den(1)/b(1));
    case 4 % bandstop
        r = j*Wn*((-1).^{(0:2*n-1)'});
        b = polv(r);
        b = real( b*polyval(den,-j*0)/polyval(b,-j*0) );
    end
else
    Wn = 2*atan2(Wn, 4);
    switch btype
    case 1 % lowpass
        r = -ones(n, 1);
        w = 0;
    case 2 % bandpass
        r = [ones(n,1); -ones(n,1)];
        w = Wn;
    case 3 % highpass
        r = ones(n, 1);
        w = pi;
    case 4 % bandstop
       r = \exp(j*Wn*((-1).^{(0:2*n-1)'}));
        w = 0;
    end
    b = poly(r);
    % now normalize so |H(w)| == 1:
    kern = \exp(-j*w*(0:length(b)-1));
    b = real(b*(kern*den(:))/(kern*b(:)));
end
function z = buttzeros(btype, n, Wn, Bw, analog)
% This internal function returns more exact zeros.
% Wn input is two element band edge vector
if analog
    % for lowpass and bandpass, don't include zeros at +Inf or -Inf
    switch btype
    case 1 % lowpass
        z = zeros(0, 1);
    case 2 % bandpass
        z = zeros(n, 1);
    case 3 % highpass
        z = zeros(n, 1);
    case 4 % bandstop
        z = j*Wn*((-1).^{(0:2*n-1)'});
    end
else
    Wn = 2 \star atan2(Wn, 4);
    switch btype
    case 1 % lowpass
        z = -ones(n, 1);
    case 2 % bandpass
        z = [ones(n, 1); -ones(n, 1)];
    case 3 % highpass
        z = ones(n, 1);
    case 4 % bandstop
        z = \exp(j*Wn*((-1).^{(0:2*n-1)'}));
    end
end
```

Anexo5. Publicaciones y presentaciones a Congresos

- Ohanian, M.; Caraballo, R.; Dalchiele, E.; Quagliatta, E.; "A Mössbauer and Electrochemical Characterization of the Corrosion Products formed from Marine and Marine-Antartic Environments"; Hyperfine Interactions; Kluwer, 148/149 (2003)
- Martínez, V. Guineo, G. y Ohanian, M.; "Simulación de experimentos en Ingeniería Química: aplicaciones a la industria y a la investigación", III Encuentro de Ingeniería Química, Uruguay, Editado en CD ROM, Octubre 2003
- Martínez, V. Guineo, G. y Ohanian, M.; "Cálculo Numérico: una propuesta motivadora basada en la Técnica de Ruido Electroquímico";, Encuentro de enseñanza de matemática en carreras de ingeniería; EMCI, Editado en CD ROM, Tucumán, Argentina, octubre 2003
- Guineo, G. Martínez, V. y Ohanian, M.; "Métodos numéricos y simulación estadística: aplicación a remoción de tendencia en ruido electroquímico", INMAT '03, Argentina, Editado en CD ROM, Diciembre 2003
- Martínez, V. Guineo, G. y Ohanian, M.; "Evaluación estadística de métodos de remoción de tendencia en Ruido Electroquímico", INMAT '03, Argentina, Editado en CD ROM, Diciembre 2003