

Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas^(*)

J.M. Sánchez-Amaya*, M. Bethencourt*, L. Gonzalez-Rovira* y F.J. Botana*

Resumen

El ruido electroquímico (electrochemical noise, EN) es una técnica que permite estimar la velocidad y los mecanismos de corrosión de aleaciones metálicas mediante la medida y análisis de las fluctuaciones de corriente y potencial. Su principal ventaja frente a otras técnicas electroquímicas es que el proceso de medida no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el sistema se mantiene en el potencial natural de corrosión. Las dos etapas necesarias para utilizar esta técnica son la medida y el análisis de las señales de ruido electroquímico. En este artículo, se revisan exclusivamente los conceptos más importantes de la etapa de medida, describiéndose la metodología necesaria para generar y registrar señales de ruido electroquímico. Los parámetros de análisis de señales más empleados en la bibliografía se describirán en otro artículo de revisión. En el presente trabajo se describen, en primer lugar, los dispositivos experimentales utilizados habitualmente para medir señales de EN. Posteriormente, se estudian las propiedades más importantes de las señales de EN. Finalmente, se analizan las fuentes de ruido instrumental que pueden afectar a las señales de ruido electroquímico del sistema corrosivo estudiado.

Palabras clave

Ruido electroquímico; Corrosión; Aleaciones metálicas; Velocidad de corrosión; Mecanismos de corrosión.

Measurement of electrochemical noise for the study of corrosion processes of metallic alloys

Abstract

Electrochemical noise (EN) is a technique that allows the estimation of both the rate and the corrosion mechanism of different metallic alloys by means of the measurement and the analysis of the fluctuations of current and voltage. Its main advantage against other electrochemical techniques is that during the measurement process, the corrosive systems under study are not instrumentally disturbed, and therefore, the systems are kept at their natural corrosion potential. Two steps are necessary to use this technique: measurement and analysis of the EN signals. In this paper, the most important concepts related only to the measurement of EN are revised. The parameters most employed in the literature to analyse the EN signals will be described in another paper. In the present article, the experimental devices normally used to measure EN signals are firstly analysed. Subsequently, the most important properties of the EN signals are studied. Finally, the external sources of instrumental noise that can affect to the EN signals are described.

Keywords

Electrochemical noise; Corrosion; Metallic alloys; Corrosion rate; Corrosion mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

El ruido electroquímico es la técnica que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) que se generan cuando un metal se corroe en un medio corrosivo. Desde un punto de vista experimental, existen tres configuraciones básicas mediante las cuales se pueden obtener señales de E y de I . Estas configuraciones se han esquematizado en la figura 1. En esta figura, WE, WE1 y WE2 son los elec-

trodos de trabajo, preparados a partir de muestras de la aleación que se desea estudiar. Por su parte, RE es el electrodo de referencia y CE, el contraelectrodo, también llamado electrodo auxiliar^[1].

La configuración descrita en la figura 1 (A) permite obtener el ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente. Para ello, se impone una corriente constante y se registra la respuesta en potencial del sistema. En la segunda configuración (Fig. 1 (B)) se registra solamente el ruido de corriente, cuando la

^(*) Trabajo recibido el día 28 de febrero de 2008 y aceptado en su forma final el día 15 de octubre de 2008.

* Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Grupo de Ensayos, Corrosión y Protección. Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias del Mar, 11510 Puerto Real, Cádiz. Spain. e-mail: josemaria.sanchez@uca.es

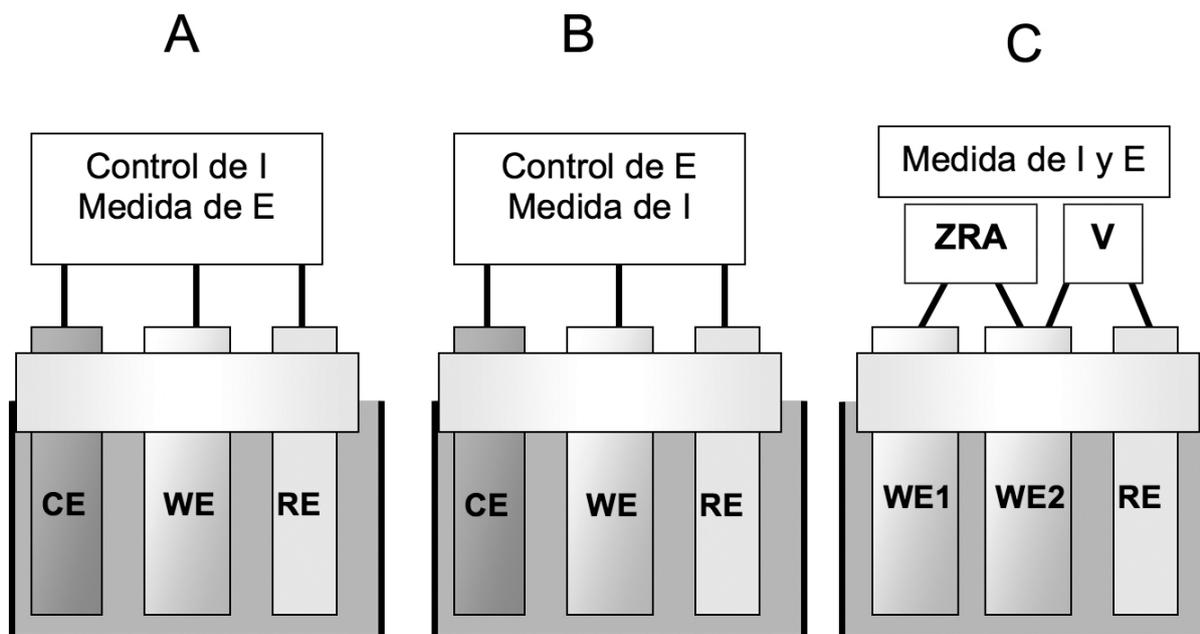


Figura 1. Configuraciones experimentales para la medida de ruido electroquímico: (A) Medida de E con control de I; (B) Medida de I con control de E; (C) Medida simultánea de E y I.

Figure 1. Experimental configurations to measure electrochemical noise: (A) Measurement of E with control of I; (B) Measurement of I with control of E; (C) Simultaneous measurements of E and I.

muestra es polarizada potencioestáticamente. Esta disposición experimental ha sido empleada para el análisis de tránsitos individuales de la señal de corriente, mediante la imposición de potenciales externos elevados^[2-4]. Por ejemplo, en uno de los trabajos^[4] se estudia el comportamiento frente a la corrosión intergranular (IGC) de las muestras. Para ello, es necesario elevar el potencial del sistema para provocar IGC, ya que este tipo de corrosión no se produce en el potencial de corrosión. Una ventaja de esta disposición es que se puede imponer el potencial que se necesite para inducir el mecanismo de corrosión deseado. No obstante, las configuraciones (A) y (B) son poco utilizadas en los estudios de EN, por dos razones: por un lado, no permiten la medida simultánea del ruido de corriente y de potencial y, por otro, provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema estudiado^[5].

La tercera configuración (Fig. 1 (C)), es la más empleada en la bibliografía^[1 y 6-16] ya que permite registrar simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial. Además, esta configuración presenta la gran ventaja de no perturbar externamente el sistema, por lo que se puede afirmar que las señales de EN obtenidas se deben a la corrosión espontánea del sistema. A nivel orientativo, se puede comentar que las señales de potencial y corriente obtenidas con esta configuración, suelen presentar amplitudes del orden de 10^{-3} V y 10^{-6} A,

respectivamente^[17-20]. A modo de ejemplo, en las figuras 2 y 3 se muestran algunas señales de EN, de E y I, respectivamente, obtenidas simultáneamente con la configuración C de la figura 1.

Con la configuración (C) de la figura 1, la señal de corriente que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el ruido de potencial es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia^[1]. Para medir la corriente se usa un amperímetro de resistencia cero (Zero Resistance Ammeter, ZRA), equipo que permite medir la corriente, manteniendo los dos electrodos de trabajo a una diferencia de potencial despreciable. En algunos trabajos^[10 y 21] se recomienda que el ZRA mantenga una diferencia de potencial menor de $1\mu\text{V}$ entre los dos electrodos. Por otro lado, el electrodo de referencia empleado para la medida del potencial, puede ser un electrodo de referencia real o un electrodo de la misma naturaleza que los electrodos WE1 y WE2^[1 y 22].

En general, la medida del potencial tiene menos errores cuando se utiliza un electrodo de referencia real, como los electrodos comerciales de calomelanos^[23-25] o de Ag/AgCl^[26 y 27]. La diferencia de potencial entre estos electrodos de referencia y los electrodos de trabajo suele ser relativamente grande (entre 0,1 y 1 V). Por tanto, la medida de pequeñas fluctuaciones de potencial puede ser complicada. No

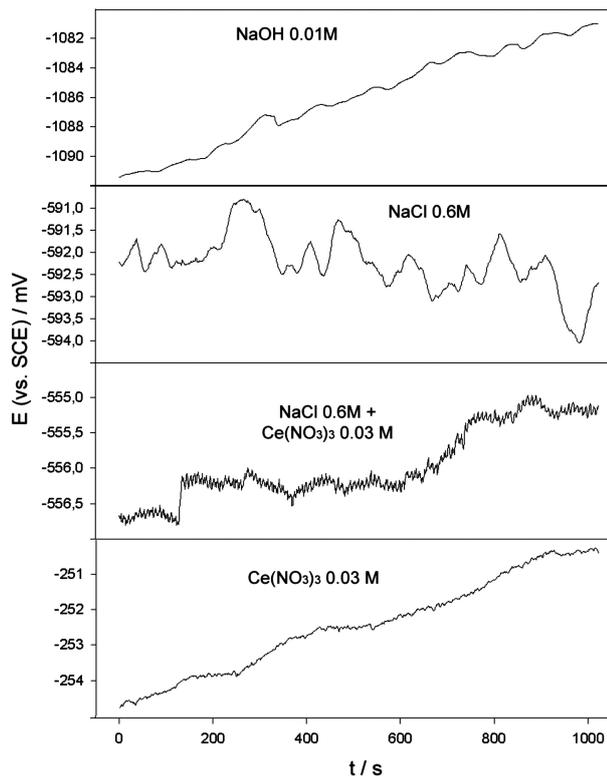


Figura 2. Señales de EN de potencial de la aleación AA2014 tras 3 h de exposición en los medios indicados^[14].

Figure 2. Voltage EN signals of the aluminium alloy AA2014 after 3 h of exposition in the indicated media^[14].

obstante, el empleo de este tipo de electrodos presenta la gran ventaja de poder medir valores reales de diferencias de potencial. Otra ventaja adicional es que estos electrodos tienen un potencial estable que no varía con el tiempo^[1]. Por lo tanto, siempre que sea posible, la medida del potencial se debe realizar con un electrodo de referencia real.

En ciertas condiciones, no es posible emplear un electrodo de referencia real, por lo que se debe emplear un tercer electrodo idéntico a los dos electrodos de trabajo, que ejerce de electrodo de referencia^[28 y 29]. Esto implica que el ruido de potencial medido será la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (WE1 y WE2) y el tercer electrodo (RE). Esta disposición se suele utilizar cuando no existen electrodos de referencia comerciales que resistan las condiciones de trabajo como, por ejemplo, altas temperaturas o altas presiones^[30 y 31]. Así, se suele emplear un tercer electrodo para la medida del potencial en situaciones de seguimiento de la corrosión en la industria, donde los electrodos de referencia comerciales no proporcionan resultados satisfactorios^[6]. Cuando se utilice este tipo de

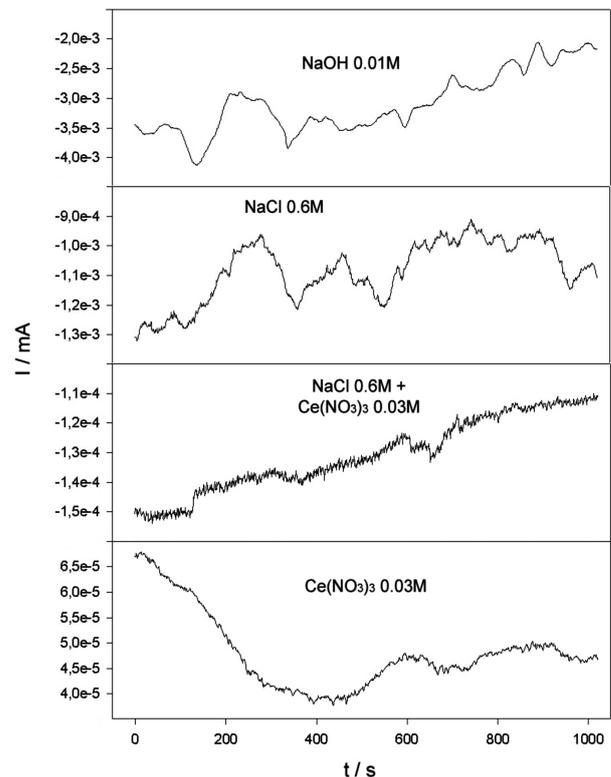


Figura 3. Señales de EN de corriente de la aleación AA2014 tras 3 h de exposición en los medios indicados^[14].

Figure 3. Current EN signals of the aluminium alloy AA2014 after 3 h of exposition in the indicated media^[14].

electrodos, hay que tener en cuenta que se producirán los mismos niveles de ruido en los dos electrodos de trabajo. Por lo tanto, el ruido de WE1 y WE2 se suman y, como resultado, la desviación estándar del ruido de potencial medido será $\sqrt{2}$ veces la desviación estándar de un solo electrodo^[1]. Además, hay que tener en cuenta que, al utilizar tres electrodos idénticos, el potencial medio será próximo a cero ya que se mide la diferencia de potencial entre electrodos nominalmente idénticos. No obstante, esto no constituye un gran problema ya que la información más interesante suele encontrarse en las fluctuaciones del potencial, más que en su valor medio.

2. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Las consideraciones generales a tener en cuenta en la preparación de los electrodos de trabajo son las comunes a todas las medidas electroquímicas^[32]. Así, en primer lugar, los electrodos de trabajo empleados en

las medidas de EN deben presentar una durabilidad que permita llevar a cabo los ensayos. Este punto es especialmente crítico si el sistema presenta una velocidad de corrosión uniforme muy alta o cuando aparecen mecanismos de corrosión localizada muy activos, como el crecimiento de picaduras o corrosión bajo tensión.

Otro aspecto importante relacionado con la preparación de los electrodos es su acabado superficial. En uno de los trabajos ya citados^[1] se indica que los procesos de corrosión localizada se ven favorecidos por la rugosidad y la suciedad superficial ya que ambos factores provocan cambios locales en la superficie. Normalmente, los tratamientos químicos como el electropulido eliminan los sitios de nucleación de picaduras. Como consecuencia, estos tratamientos reducen el número de picaduras metaestables, por lo que provocan una disminución en el número de tránsitos en los registros de EN^[1]. Por su parte, el efecto del lijado mecánico depende del sistema estudiado. En la bibliografía se describen ciertos sistemas en los que un nivel de pulido alto conduce a una activación de la superficie^[33]. Al mismo tiempo, se pueden encontrar otros sistemas en los que el pulido tiene el efecto contrario.

Por otro lado, se debe tener presente que los depósitos de suciedad de la superficie proporcionan una barrera a la difusión, similar a la producida en la corrosión en resquicios. Este efecto hace que el tiempo de vida de las picaduras metaestables sea mayor, produciéndose, en algunos casos, un crecimiento estable de las mismas^[1]. Los depósitos biológicos pueden activar la superficie metálica por la formación de H_2S por parte de las bacterias sulfatoredutoras^[34-37] o por la formación de H_2O_2 por otras especies^[1].

También, se deben tener en cuenta la corrosión en resquicios y los efectos de la línea de agua. Una muestra ideal para la medida de procesos de corrosión, es

una esfera homogénea suspendida en la disolución, como indica la figura 4 (A). Sin embargo, esta configuración es imposible desde un punto de vista experimental ya que las muestras se deben conectar eléctricamente al dispositivo de medida. La conexión eléctrica se puede conseguir mediante varias configuraciones (Fig. 4 (B), (C) y (D)). Una opción consiste en conectar el propio electrodo al potenciostato, si parte de él sobresale a través de la superficie de la disolución (Fig. 4 (B)). El inconveniente de este modo de exposición es que puede generar corrosión preferencial en la línea de agua, debido al mayor transporte de oxígeno. Como alternativa, se puede utilizar un aislante, que permite delimitar el área de exposición del metal y, a la vez, elimina los efectos de la línea de agua (Fig. 4 (C)). No obstante, esta configuración puede provocar corrosión en resquicios en las zonas de unión del metal con el aislante. Otra configuración consiste en embutir los electrodos de trabajo (Fig. 4 (D)), aunque puede producirse corrosión en resquicios en las zonas de unión del metal con el aislante y corrosión galvánica en la zona de unión del metal con el cable. Los tres métodos reales incluidos en la figura 4 (B), (C) y (D) pueden generar distintos problemas, por lo que la aplicabilidad de uno u otro depende del sistema de estudio^[1].

2.1. Influencia del área

En las medidas electroquímicas tradicionales, el potencial de corrosión suele ser independiente del área de las muestras, mientras que la corriente es proporcional al área. De hecho, normalmente se habla de potenciales de corrosión sin tener en cuenta el área y de densidades de corriente de corrosión, esto es, de

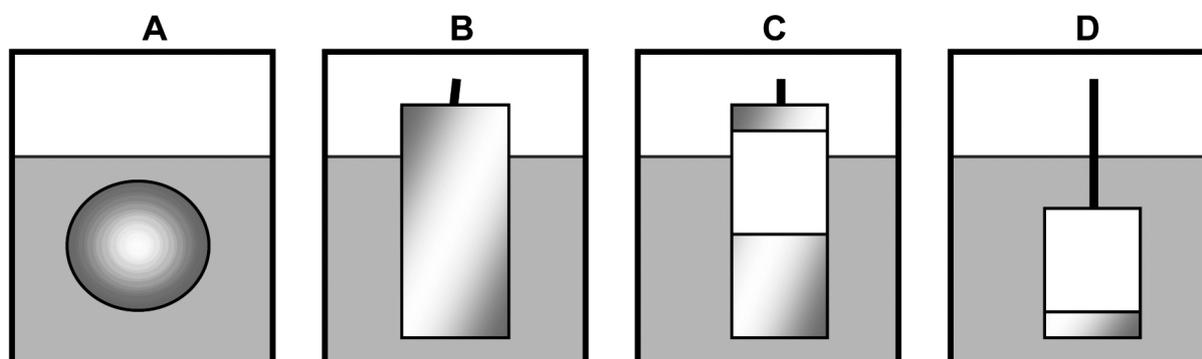


Figura 4. Modos de exposición de un metal en un medio corrosivo: Muestra ideal (A) y muestras reales (B, C y D). Figura adaptada de^[1].

Figure 4. Modes of exposition of a metal to a corrosive medium: (A) Model sample and (B, C and D) real samples. Figure adapted from^[1].

corriente por unidad de área. Sin embargo, la influencia del área en el ruido electroquímico de corriente y de potencial no sigue este patrón ya que depende del proceso corrosivo que genera el ruido^[1].

En la mayoría de las medidas de EN se suelen emplear electrodos con un área relativamente pequeña, en torno a 1 cm² [38]. Esto, se debe a que los electrodos pequeños permiten detectar más fácilmente las fluctuaciones en las señales, sobre todo en el ruido de corriente. En este sentido, si los electrodos son más pequeños, en el momento en el que se produce un evento anódico en un electrodo, la mitad de la carga asociada a este evento se quedará en el electrodo donde se genera, mientras que la otra mitad de la carga partirá hacia el otro electrodo de trabajo. De esta manera, la corriente que pasa al otro electrodo se puede registrar con el ZRA. Sin embargo, al aumentar el área de los electrodos, éstos pueden acomodar mejor un exceso instantáneo de carga, disminuyendo, por tanto, la corriente que pasa entre ellos^[39].

Por otro lado, los electrodos de trabajo no deben ser demasiado pequeños, ya que se debe asegurar que los fenómenos de corrosión observados en los electrodos sean representativos del sistema de estudio. Así, si se emplean electrodos pequeños para estudiar la corrosión localizada de grandes estructuras, es probable que la estructura sufra una corrosión localizada más severa que la detectada por los electrodos^[5]. Por lo tanto, el área debe ser lo suficientemente grande para que la probabilidad de que se produzca el ataque localizado en los electrodos sea alta^[6].

La influencia exacta del área en las medidas de *I* y *E* se puede predecir en los dos casos límite que se presentan a continuación^[5]:

- a) El ruido de corriente se produce por un gran número de fuentes de corriente independientes entre sí. En este caso, las fuentes de ruido son independientes unas de otras, por lo que el ruido de corriente generado en varias regiones del mismo electrodo, se sumarán. Como consecuencia, la varianza del ruido de corriente será proporcional al área y, por tanto, la desviación estándar del ruido de corriente será proporcional a $\sqrt{\text{Área}}$. Se puede considerar que el ruido de potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la impedancia metal-disolución^[5]. Por lo tanto, el ruido de potencial se puede calcular multiplicando el ruido de corriente por la resistencia de polarización de los electrodos. Como consecuencia, en este caso, la desviación estándar del ruido de potencial será proporcional a $1/\sqrt{\text{Área}}$ ^[1 y 5].
- b) Las fuentes de ruido de distintas zonas de un electrodo están correlacionadas. Esta condición

es bastante improbable, aunque no es imposible^[5]. En este caso, también es necesario considerar que no existe correlación entre las fuentes del ruido de corriente de los dos electrodos de trabajo. De acuerdo con uno de los trabajos referenciados^[5], en este caso, la desviación estándar de la corriente será proporcional al área. Si se asume que el ruido de potencial se produce de nuevo por la acción del ruido de corriente en la resistencia de polarización (R_p), la desviación estándar del potencial será independiente del área.

Normalmente, la influencia real del área se sitúa en casos intermedios entre a) y b). Así, para un caso general, la amplitud del ruido de corriente es proporcional al Área elevada a *n* ^[5]. Por su parte, si se asume que el ruido de potencial es producido por la acción del ruido de corriente en R_p , se puede deducir que la desviación estándar del ruido de potencial es proporcional al área elevada a *n-1*:

$$\sigma_I \propto \text{Área}^n \quad (1)$$

$$\sigma_E \propto \text{Área}^{n-1} \quad (2)$$

En las ecuaciones (1) y (2), *n* tendrá un valor próximo a 0,5 para fuentes de ruido independientes, mientras que para fuentes de ruido correlacionados, *n* tendrá un valor cercano a 1. En la tabla I se ha esquematizado la influencia del área en las señales de EN, de *I* y *E*, en los distintos casos expuestos. En la bibliografía se pueden encontrar algunos trabajos que estudian experimentalmente la influencia del área en las medidas de EN. En la mayoría de los casos, se obtienen valores de *n* próximos a 0,5. Concretamente, en^[39] se ha analizado la magnitud de las fluctuaciones del potencial de corrosión de distintas aleaciones de aluminio (AA1100, AA2024 y AA5052) en disoluciones de NaCl. Los resultados obtenidos indican que la desviación estándar del potencial es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del área de exposición. Esta relación empírica es consistente con las consideraciones teóricas que asumen una generación aleatoria de eventos anódicos iguales e independientes, que dependen exclusivamente del área de exposición. Esto quiere decir que los sistemas estudiados^[39] pertenecen al grupo clasificado anteriormente como a), ya que las fuentes de corriente, generadas en este caso por eventos anódicos, son independientes entre sí. Como consecuencia de esta relación con el área, la amplitud de cada uno de estos eventos o tránsitos de potencial es menor a medida que aumenta el área.

Tabla I. Influencia del área de los electrodos en las señales de EN. Relación entre desviaciones estándar de I y E y área*Table I. Influence of the electrode area on the EN signals. Relationship between the standard deviation of E and I and the area*

	σ_E	σ_I
Caso extremo a): Fuentes de ruido de corriente independientes entre sí	$\sigma_E \propto Area^{-0.5}$	$\sigma_I \propto Area^{0.5}$
Caso intermedio: Fuentes de ruido de corriente parcialmente relacionadas	$\sigma_E \propto Area^{n-1}$	$\sigma_I \propto Area^n$
Caso extremo b): Fuentes de ruido de corriente correlacionadas (independiente del área)	$\sigma_E \propto Area^0$	$\sigma_I \propto Area^1$

De todas las consideraciones expuestas, se deduce que no es apropiado normalizar los datos de ruido electroquímico de corriente mediante la división de la amplitud de la corriente entre el área de exposición. De la misma forma, tampoco es apropiado presentar datos de ruido de potencial sin indicar el área de las muestras. Por lo tanto, se recomienda presentar los datos de ruido de corriente y de potencial, tal y como son registrados, asegurándose de mencionar el área de exposición usada en las medidas^[5].

2.2. Asimetría de los electrodos de trabajo

La mayoría de los estudios teóricos de EN asumen que los dos electrodos entre los que se mide el ruido de corriente presentan los mismos niveles de ruido de corriente y la misma impedancia metal-disolución. Sin embargo, en muchos casos, se aprecia que esta aproximación no es válida ya que el comportamiento frente a la corrosión de los electrodos no es el mismo^[5 y 40-42].

En algunas medidas de ruido electroquímico, la asimetría de los electrodos puede ser debida a las características del ensayo, como en los ensayos de corrosión bajo tensión. En este caso, aunque los electrodos tengan la misma composición y morfología, solo uno de los electrodos se somete a la tensión. No obstante, en otras ocasiones, la asimetría se genera por las propiedades intrínsecas de los electrodos de trabajo, de manera que los electrodos pueden presentar distintas características electroquímicas, aunque al inicio del ensayo los electrodos sean nominalmente idénticos. Esto puede ocurrir en ensayos con electrodos pintados^[43] y en ensayos de corrosión localizada, donde uno de los electrodos de trabajo se deteriora con mayor rapidez que el otro. Así, un ejemplo de sistema

en el que suele aparecer asimetría entre los electrodos de trabajo es el acero al carbono sumergido en disoluciones que contienen cloruros^[44-49]. En uno de los trabajos^[44], se ha podido confirmar con técnicas auxiliares que la asimetría constituye una propiedad intrínseca de este sistema. En otro^[49], se ha estudiado el EN de este material en disoluciones alcalinas cloruradas, generando tránsitos unidireccionales de corriente. Esta característica pone de manifiesto la asimetría entre electrodos, ya que estos tránsitos se asocian a la formación de picaduras en uno solo de los electrodos de trabajo^[49]. Por otra parte, en los ensayos de EN de muestras de acero al carbono en disoluciones de NaCl, incluidos en varios trabajos^[44-48], se ha podido detectar la asimetría al analizar los valores de la corriente de acoplamiento, I_c . Este parámetro estima la corriente global que fluye entre los dos electrodos de trabajo en un registro completo. En este sistema se han observado altos valores de I_c , que indica que un electrodo es más activo que el otro.

Por otra parte, hay autores que han empleado electrodos asimétricos de forma intencionada, con el objetivo de estudiar los procesos de corrosión en uno de los electrodos de trabajo. Concretamente, por parte de autores referenciados^[50-53] se emplea un microelectrodo de platino como segundo electrodo de trabajo, que actúa como cátodo. Este método de medida de ruido electroquímico, acuñado en alguno de los trabajos^[50] como Espectroscopía de Emisión Electroquímica (Electrochemical Emission Spectroscopy, EES), parecía ser útil para la medida de los procesos corrosivos del electrodo de trabajo. No obstante, en los trabajos de Bautista^[41] y Cottis^[54] se pone de manifiesto que las conclusiones de aquellos^[50] son erróneas, de manera que la impedancia medida en estos ensayos no siempre se corresponde con la impedancia del electrodo de trabajo.

De acuerdo con lo expuesto en el trabajo citado^[43], las características de las señales de ruido electroquímico

van a venir determinadas por las fuentes de ruido de corriente (i_1 y i_2) y por las impedancias metal-disolución (Z_1 y Z_2) de los dos electrodos de trabajo. En el caso de sistemas asimétricos, la impedancia medida mediante EN dependerá de los valores relativos de estos cuatro parámetros, aunque siempre será un valor intermedio entre los módulos de las impedancias de los dos electrodos de trabajo. En este sentido, Bautista *et al.*^[41] han desarrollado una teoría aplicable al estudio de medidas de ruido electroquímico de sistemas asimétricos. Así, se analiza el efecto de aplicar un voltaje entre los dos electrodos de trabajo y el de emplear electrodos de trabajo de diferente material (electrodo de trabajo del metal bajo estudio y un microcátodo de platino). En ambas situaciones, se generan sistemas asimétricos en los que un electrodo de trabajo actúa como cátodo y el otro como ánodo. En uno de los trabajos citados^[41] se comprueba, tanto teórica como experimentalmente, que si el ruido de corriente de uno de los electrodos es predominante, la impedancia medida con ruido electroquímico será el módulo de la impedancia del electrodo que genera menos ruido de corriente. Así, si el electrodo con carácter catódico experimenta evolución de hidrógeno y el ánodo sufre corrosión uniforme, el ruido del cátodo será mucho mayor que el del ánodo y la impedancia medida con ruido electroquímico será igual al módulo de la impedancia del ánodo. Esto, se observa, por ejemplo, cuando se mide el EN de un electrodo de acero y un microcátodo de platino inmersos en ácido cítrico^[41]. Por el contrario, si en el electrodo anódico se genera una corrosión por picaduras y en el catódico se produce la reducción de oxígeno disuelto en la disolución, el ruido del electrodo anódico será mucho mayor que el del catódico y, por tanto, la impedancia medida con ruido electroquímico será el módulo de la impedancia del proceso catódico. Este caso se presenta cuando se mide el EN de un electrodo de aluminio y un microcátodo de platino en una disolución de KCl^[41].

Teniendo en cuenta las consideraciones recogidas en este apartado, se puede concluir que es posible medir ruido electroquímico en sistemas asimétricos, pero se debe tener un especial cuidado a la hora de interpretar los resultados obtenidos ya que no siempre se obtiene información relacionada con los procesos anódicos de corrosión. Así, aunque los registros de corriente y de voltaje proporcionan información de las fluctuaciones del electrodo más ruidoso (electrodo con mayor ruido), el módulo de la impedancia medida con EN será el módulo de la impedancia del electrodo menos ruidoso. Por lo tanto, en sistemas asimétricos, la estimación de la velocidad de corrosión a través de la impedancia medida con EN se debe restringir a los casos en los que el ruido del cátodo sea mayor que el del ánodo. Si, por el contrario, el ánodo presenta un

mayor ruido que el cátodo, la impedancia medida con EN será la correspondiente al cátodo y no se podrá obtener una estimación de la velocidad de corrosión del electrodo de trabajo (ánodo)^[41].

3. REGISTRO DE SEÑALES DE EN

Los sistemas de medida de EN más empleados hoy en día a nivel de laboratorio suelen tener tres componentes básicos: ordenador, celda de medida y potencióstato. En primer lugar, la función del ordenador es la de controlar las condiciones de medida y almacenar los datos de EN obtenidos. Por otra parte, las celdas de medida tienen como función principal exponer la aleación objeto de estudio en un medio corrosivo en unas condiciones controlables en el laboratorio. Finalmente, el objetivo del potencióstato es medir las señales de E y I . Según ciertos trabajos^[10 y 21], este dispositivo de medida debe cumplir una serie de requisitos. Así, para la medida del ruido de potencial, se recomienda que el circuito de medida del potencial tenga una alta impedancia, preferentemente 100 veces mayor que la suma de la resistencia total de todos los elementos incluidos en la celda de ensayo. Para que esta condición se cumpla, la impedancia interna del dispositivo de medida debe estar comprendida entre 10^{11} y $10^{14} \Omega$. Adicionalmente, se recomienda que el instrumento de medida pueda medir variaciones de 10^{-6} V en una señal de 1 V^[10 y 21]. Por otro lado, para la medida del ruido de corriente, se recomienda que el dispositivo de medida pueda medir el intervalo de corriente entre 10^{-11} y 10^{-3} A. Para poder medir en este intervalo de corriente, debe utilizarse un amperímetro de resistencia cero (ZRA) que debe disponer de un conjunto de resistencias de precisión, de manera que emplee una u otra resistencia en función del rango de corriente que esté midiendo. El empleo de varias resistencias internas permite aumentar la precisión en las medidas de corriente^[10 y 21].

En principio, las medidas de ruido electroquímico se pueden registrar utilizando equipos analógicos. No obstante, estos equipos presentan dos grandes limitaciones: la baja fiabilidad con la que se registran las señales analógicas y la falta de flexibilidad para el posterior análisis de los datos^[1]. Estas dos limitaciones asociadas a los métodos analógicos, junto con los bajos costes del análisis digital, hacen que en la actualidad la mayor parte de las medidas electroquímicas se realicen empleando tecnología digital. De esta forma, el proceso completo de registro de señales de EN se puede dividir en tres etapas: muestreo, conversión analógica-digital y almacenamiento de datos.

El muestreo es el proceso mediante el cual se toman datos de una señal analógica continua, para

generar una serie de datos discretos. La serie discreta que se genera estará formada por un número finito de valores, tomados en periodos de tiempo específicos. Generalmente, el proceso de muestreo se realiza en intervalos de tiempo regulares, para que el espaciado entre los puntos tomados sea constante^[1].

Existen muchos métodos por los que se pueden muestrear señales analógicas, para que sean convertidas en digitales. Independientemente del método empleado, siempre se perderá información. De hecho, la información contenida en una señal continua es infinita ya que contiene infinitas frecuencias. Esto, implica que una vez realizado el muestreo, no es posible reconstruir la señal continua a partir de la serie discreta. Por esta razón, el proceso de muestreo se debe realizar de manera que se obtenga la información más importante de las señales^[1]. En este trabajo^[1], se describen dos métodos de muestreo. El primero de ellos es bastante intuitivo y se le conoce como muestreo instantáneo. Consiste en tomar datos en periodos de tiempo específicos como, por ejemplo, al principio de cada intervalo temporal. El segundo método de muestreo descrito^[1] se conoce como muestreo integrante discreto. Para aplicar esta metodología, el registro analógico se divide en una serie de intervalos de la misma duración. Posteriormente, se calcula la integral de cada intervalo, de manera que los valores de la señal digital serán los valores obtenidos en cada integral. En la figura 5, se presenta el resultado de un muestreo instantáneo (B) y un muestreo integrante (C) de una señal analógica continua (A). Con ambos muestreos, se genera una señal digital discreta. Como se verá, posteriormente, el muestreo integrante suele ser más adecuado que el instantáneo.

4. CARACTERÍSTICAS DE LAS SEÑALES DE EN

En este apartado se revisan distintas características de las señales de EN, como la frecuencia máxima y el *aliasing*, la frecuencia mínima, la frecuencia de muestreo óptima, el ruido de cuantización y la deriva.

4.1. Frecuencia máxima y *aliasing*

Una de las limitaciones más importantes que introduce la etapa de muestreo, está relacionada con el intervalo de frecuencias que puede ser representado en el dominio espectral. En general, una señal temporal se puede representar en el dominio de las frecuencias asumiendo que dicha señal está formada por una suma de series sinusoidales. Cuando la señal

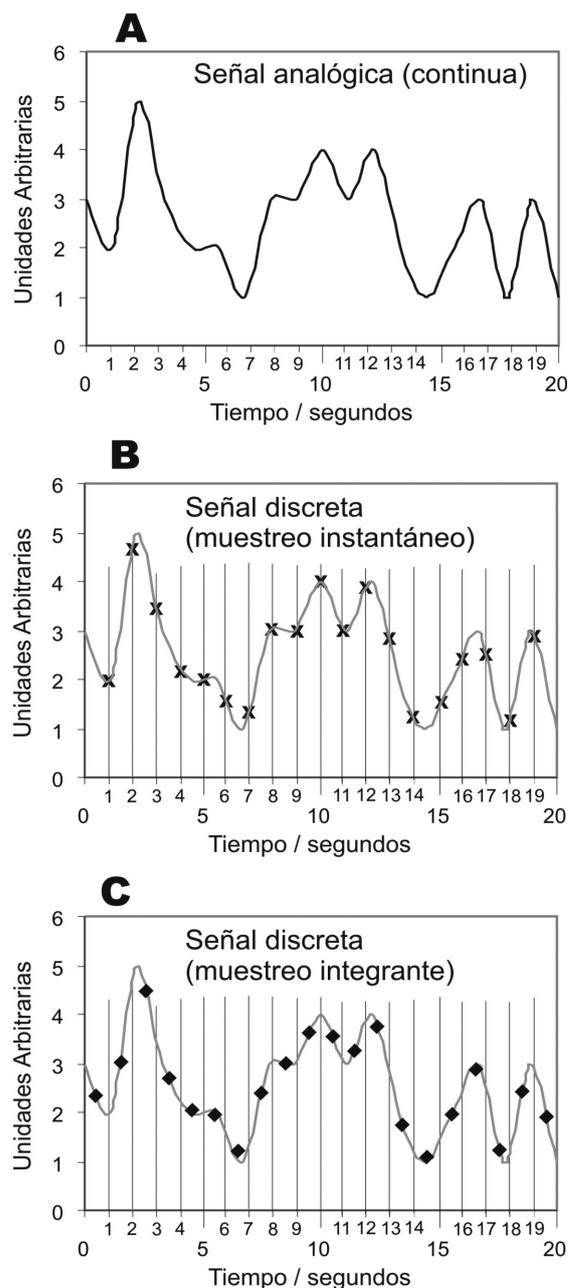


Figura 5. Ejemplo de señal analógica continua (A) y las señales discretas obtenidas a partir de la señal continua, tras un muestreo instantáneo (B) y un muestreo integrante (C). Figura adaptada de^[1].

Figure 5. Example of a continuous analogical signal (A) and the discrete signals obtained from the continuous signal after an instantaneous sampling (B) and an integrating sampling (C). *Figure adapted from*^[1].

temporal es continua, el número de señales sinusoidales que contiene es infinito. En este caso, se dice que la señal contiene infinitas frecuencias. Sin embargo,

cuando la señal es discreta, el número de frecuencias que contiene es finito. La frecuencia máxima de una señal discreta viene determinada por la frecuencia de muestreo. Así, al aumentar la frecuencia de muestreo disminuye el espaciado entre puntos, por lo que aumenta la frecuencia máxima.

De lo comentado anteriormente, se puede deducir que una determinada frecuencia estará incluida en una señal discreta si en un ciclo de la onda quedan incluidos, como mínimo, dos puntos de la señal. En la figura 6 se ha representado la señal sinusoidal, cuya frecuencia coincide con la frecuencia máxima medible en la señal discreta, cuyos valores tienen una separación de 8 s. En la figura 6, se puede apreciar que un ciclo completo de la onda sinusoidal contiene dos puntos de la señal. Por tanto, ésta será la frecuencia máxima que puede quedar contenida en esta señal, f_{max} . Esta frecuencia máxima es conocida como límite de Nyquist o frecuencia de Nyquist, $f_{Nyquist}$. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la frecuencia de Nyquist es la mitad de la frecuencia de muestreo, $1/(2\Delta t)$, siendo Δt el tiempo entre dos puntos consecutivos^[55]. En la figura 6, como el intervalo de muestreo es de 8 s, la frecuencia de Nyquist será 1/16 Hz. En resumen, una señal temporal discreta sólo puede contener información en frecuencias por debajo de la mitad de la frecuencia de muestreo^[1].

Por otro lado, cuando se transforma la señal continua en discreta, las frecuencias superiores a la frecuencia de Nyquist no desaparecen, sino que pueden reaparecer como falsas señales de baja frecuencia.

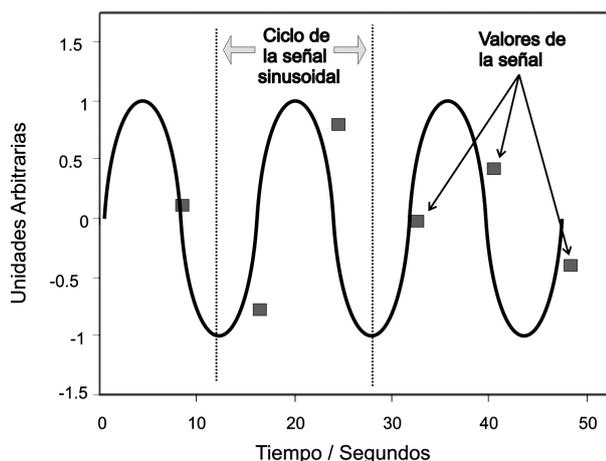


Figura 6. Representación de la función sinusoidal de frecuencia igual a la frecuencia máxima de la señal discreta.

Figure 6. Representation of the sinusoidal function whose frequency is the same as the maximum frequency of the discrete signal.

Esto quiere decir que en el registro temporal digital pueden aparecer componentes de baja frecuencia no reales, debidas a las componentes de alta frecuencia de la señal analógica^[56]. Este fenómeno se conoce como *aliasing*, nombre que se le atribuye porque las bajas frecuencias donde aparece este efecto constituyen un alias (falso nombre) de las verdaderas frecuencias altas a las que se generan^[1]. El *aliasing* puede dar lugar a serios errores de medida^[1 y 55] ya que conduce a una sobreestimación de la amplitud de las señales. Esto, se traduce en la obtención de valores más altos de desviación estándar^[56]. El *aliasing* se produce en la etapa de muestreo de las señales^[56] y aparece como consecuencia de que la señal analógica tiene componentes de mayor frecuencia que la frecuencia de Nyquist. Por tanto, el *aliasing* sólo aparece cuando la señal analógica original presenta frecuencias mayores que la frecuencia de Nyquist^[56]. Así, un muestreo perfecto sólo se consigue cuando la señal analógica contiene exclusivamente componentes de frecuencias iguales o menores que la frecuencia de Nyquist^[56].

De los métodos de muestreo expuestos en el apartado anterior, el método conocido como muestreo instantáneo es el que conduce a resultados con un mayor *aliasing*. Por su parte, el muestreo integrante proporciona un filtrado adecuado en la mayoría de los casos^[1 y 56]. Un requisito fundamental para evitar el *aliasing*, es que la velocidad de muestreo sea lo suficientemente alta^[56]. Además, como norma general, se recomienda filtrar las frecuencias superiores a la frecuencia de Nyquist. Esta práctica sólo se puede realizar antes de la conversión analógica-digital, mediante el empleo de filtros anti-*aliasing*^[1, 5, 57 y 58].

4.2. Frecuencia mínima

Los registros temporales tienen una duración finita, propiedad que limita la menor frecuencia que puede ser registrada. Como hemos visto en el apartado anterior, para que una determinada frecuencia esté incluida en una señal discreta, es necesario que el registro completo contenga, al menos, un ciclo completo de la onda sinusoidal. Esta propiedad es la que delimita la frecuencia mínima de las señales. Así, la frecuencia mínima medible es aquella que tiene una longitud de onda igual a la duración total del registro^[1 y 55]. Por lo tanto, la frecuencia mínima de una señal discreta, f_{min} , es igual a $1/(\text{duración temporal del registro})$, $1/(N\Delta t)$, donde N es el número de puntos del registro temporal y Δt el periodo temporal entre puntos^[1]. En la figura 7 se ha incluido una señal discreta de 6 puntos y la función seno cuya frecuencia coincide con la frecuencia mínima de la señal. En esta señal, el

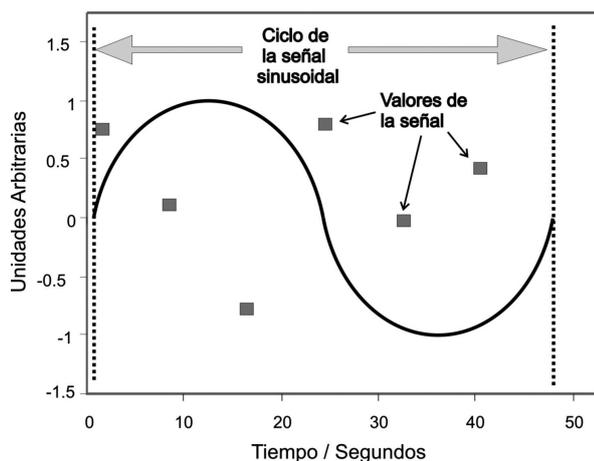


Figura 7. Representación de la función sinusoidal con frecuencia igual a la frecuencia mínima de la señal discreta.

Figure 7. Representation of the sinusoidal function whose frequency is the same as the minimum frequency of the discrete signal.

espaciado entre puntos, Δt , es de 8 segundos, por lo que la frecuencia mínima es de $1/48$ Hz.

Por otro lado, la duración de los registros también determina la resolución con la que se pueden distinguir frecuencias consecutivas. Tanto la frecuencia mínima como la capacidad para distinguir frecuencias consecutivas, vienen determinadas por la frecuencia de resolución de las medidas, que es igual a $1/(N\Delta t)$ [1].

4.3. Frecuencia óptima de muestreo

La frecuencia óptima de muestreo de señales de EN depende de los procesos que están generando el ruido, así como del análisis que se pretenda realizar. Algunos parámetros de análisis, como los derivados de la teoría del ruido de disparo, emplean la amplitud de las fluctuaciones de más baja frecuencia. Por tanto, en tales casos no será necesario muestrear a una alta velocidad. Sin embargo, siempre hay que tener en cuenta que una velocidad de muestreo excesivamente lenta puede conducir a la aparición de *aliasing* en las medidas, lo que obliga a emplear filtros anti-*aliasing* [1].

El ruido electroquímico se registra, normalmente, en la zona de bajas frecuencias, generalmente en el rango de frecuencias comprendido entre 10^{-3} Hz y 1 Hz. Sin embargo, no existe un acuerdo total con respecto a la frecuencia de muestreo óptima y, por tanto, en el rango de frecuencias que deben estar incluidos en las señales de EN. En la mayoría de los

trabajos se emplea una frecuencia de muestreo próxima a 1 Hz [59]. La selección de esta frecuencia no tiene ninguna justificación teórica y es elegida por una cuestión de comodidad al ser fácilmente identificable en el espectro de frecuencias, por lo que se pueden identificar las interferencias [5]. Además, la frecuencia de 1 Hz, se puede conseguir cuando se utilizan voltímetros digitales convencionales [5].

En estudios de laboratorio, la duración de los registros no constituye un factor limitante, ya que el almacenamiento de datos no supone un problema. Una práctica habitual en la programación de ensayos de ruido electroquímico, consiste en tomar el número de registros que se deseen, teniendo cada registro el mismo número de puntos. Así, los datos se agrupan en registros temporales de tamaño relativamente bajo, como 1.024, 2.048 o 4.096 datos. Es aconsejable tomar un número de puntos que sea potencia de 2, ya que es un requisito indispensable si se pretende procesar los datos mediante la transformada rápida de Fourier (FFT).

4.4. Ruido de cuantización

En ocasiones, la resolución de la señal digital generada puede estar controlada por el voltímetro empleado para las medidas de ruido o por el convertor analógico-digital utilizado. En cualquiera de estos dos casos, las señales digitales generadas pueden presentar un cierto ruido, conocido como ruido de cuantización o llamado, simplemente, cuantización, cuya presencia se asocia a la utilización de equipos de digitalización de baja resolución [1]. Si se supone que las fluctuaciones en la señal analógica son mayores que la resolución digital y se asume que el proceso de conversión analógica-digital es ideal, el error introducido por la cuantización estará distribuido uniformemente entre $-0,5E_q$ y $0,5E_q$, donde, E_q es la resolución del voltímetro o del convertor analógico-digital [5]. El ruido de cuantización es blanco ya que genera fluctuaciones en todas las frecuencias. Por tanto, es más importante a altas frecuencias ya que, en esta zona, la amplitud de las señales de EN es, normalmente, más baja [5]. Usualmente, el ruido de cuantización se puede reducir mediante el aumento de la resolución del convertor analógico-digital (ADC) o del voltímetro empleado, pero nunca se puede eliminar por completo [1].

La aparición de ruido de cuantización en los registros se puede identificar mediante la aparición de escalones en los datos. Estos escalones ponen de manifiesto los límites de la resolución de los valores de E o I . En la figura 8 se ha incluido un registro con este tipo de problemas. Este registro de ruido en

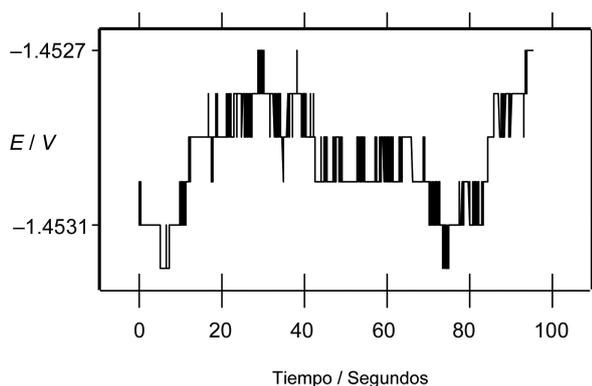


Figura 8. Señal de potencial con alto ruido de cuantización.

Figure 8. Potential signal with a high quantization noise.

voltaje se ha obtenido con muestras de aluminio de 99,9 % expuestas a una disolución de NaOH al 0,1 % al transcurrir 10 h. En la figura, los saltos de potencial indican que la resolución del voltímetro es de 0,1 mV. Si la aparición de estos saltos es observable en datos de EN, el ruido de cuantización será, probablemente, significativo a altas frecuencias^[1 y 5], zona donde los valores de ruido electroquímico debidos al sistema tienen una menor amplitud.

4.5. Deriva

El potencial de corrosión de los sistemas metal-disolución suele variar a lo largo del tiempo, especialmente en las primeras horas de exposición. Este cambio continuo en los valores de potencial y/o corriente se conoce como tendencia DC o deriva. Desde un punto de vista estadístico, la deriva es la variación gradual a lo largo del tiempo del valor medio de la corriente, del potencial o de ambos, simultáneamente^[60]. Los registros temporales con deriva se caracterizan por presentar una componente de frecuencia menor que la frecuencia mínima, $1/N\Delta t$. En la figura 9, se ha incluido la evolución temporal del potencial de corrosión de muestras de la aleación de aluminio AA1050 en una disolución de NaCl 0,6M. En esta figura se puede apreciar que en la primera parte del experimento, la señal presenta una deriva significativa debida, posiblemente, a la formación de la capa de alúmina.

Una consecuencia de la aparición de deriva en las señales es que éstas no son estacionarias. Esto, puede hacer que se produzcan errores de interpretación cuando se apliquen procedimientos de análisis convencionales^[5]. Por tanto, la deriva constituye uno

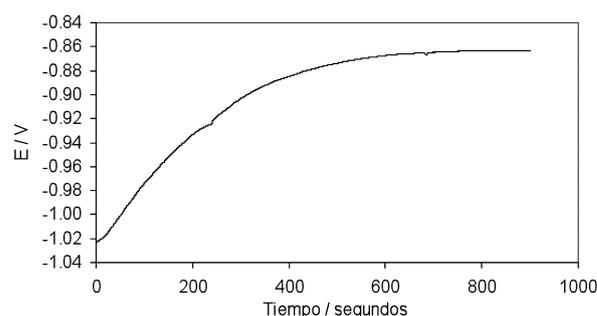


Figura 9. Señal de potencial con alta deriva.

Figure 9. Potential signal with a high drift.

de los mayores inconvenientes en la extracción de información de las señales de EN. En la mayoría de los trabajos relacionados con este tema^[1, 5, 48, 60 y 61] se recomienda eliminar la deriva con objeto de obtener registros estacionarios. Tras este tratamiento, aumenta la fiabilidad de las metodologías tradicionales de análisis de datos. No obstante, se debe tener presente que la eliminación de la deriva implica la sustracción de las fluctuaciones de más bajas frecuencias de las señales.

Bertocci *et al.*^[61] han realizado, recientemente, una revisión de los distintos métodos de eliminación de deriva propuestos hasta el momento. Los resultados obtenidos^[61] demuestran que el mejor método consiste en la extracción del polinomio de ajuste en las señales originales. En este trabajo se resalta la importancia de mantener bajo el orden del polinomio, para no eliminar información relevante. Concretamente, se propone^[61] la extracción del polinomio de ajuste de grado 5 para eliminar la deriva, aunque estos autores reconocen que la eliminación de la recta de ajuste también suele conducir a buenos resultados^[5]. En este sentido, se ha comparado^[11] el efecto que tiene la eliminación del polinomio de primer y de quinto orden. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que ambos métodos son igualmente eficaces. En otros trabajos^[1, 48 y 60] se propone eliminar la tendencia DC de las señales mediante la sustracción de la recta que mejor se ajuste a los datos experimentales. Este método es el más común y el más efectivo en el tratamiento de la deriva.

5. FUENTES DE RUIDO INSTRUMENTAL

En condiciones ideales, las fluctuaciones que aparecen en los registros de ruido electroquímico son generadas por el sistema químico estudiado. No obstante, en ocasiones, pueden aparecer fuentes de ruido externas, generadas normalmente por los equipos de

medida. Este ruido ajeno al sistema, se manifiesta a través de la superposición de señales extrañas sobre las propias señales generadas por el sistema corrosivo. El ruido debido a los dispositivos electrónicos se puede clasificar en dos niveles: el ruido instrumental externo y ruido instrumental interno. Se denomina ruido instrumental externo, también conocido como interferencias, a los ruidos generados por aparatos electrónicos externos, es decir, por dispositivos diferentes a los empleados para obtener las medidas de EN. Por otra parte, se denomina ruido instrumental interno al producido por el propio dispositivo de medida^[55 y 62]. Estas fuentes de ruido son inevitables en todos los aparatos electrónicos ya que se generan como consecuencia de procesos físicos fundamentales.

El ruido instrumental externo, o interferencias, se produce por el acoplamiento entre la fuente causante de la interferencia y el circuito de medida de EN^[1]. La fuente de interferencia más común es la red eléctrica. Este tipo de interferencia conduce a la aparición de una banda en el espectro de frecuencias, correspondiente a la frecuencia de la corriente eléctrica, 50 o 60 Hz^[55]. Además de este máximo, también aparecen señales con menor amplitud en los múltiplos de esta frecuencia. Esto se debe a que el *aliasing* transforma la señal de 50 o 60 Hz en frecuencias menores, lo que también puede conducir a errores en la estimación de la zona de bajas frecuencias de las señales. En general, las interferencias se generan por la presencia de radiación electromagnética, que es captada por el circuito de medida. Esta captación de radiación se puede minimizar mediante el aislamiento eléctrico de los circuitos de medida. Una buena solución general para reducir interferencias en el laboratorio, es colocar la celda de medida en una caja de Faraday y conectar esta celda al equipo de medida mediante cables apantallados^[1, 63 y 64].

Por otra parte, el ruido instrumental interno se genera como consecuencia de procesos físicos fundamentales, por lo que están presentes en todos los dispositivos electrónicos, incluyendo los potenciómetros empleados para las medidas de EN. Como ejemplos de estas fuentes de ruido, se puede encontrar el ruido térmico, el ruido 1/f o el ruido de disparo^[1, 5, 55 y 65]. El ruido instrumental interno más importante es el ruido térmico, también conocido como ruido de Johnson, que surge como consecuencia de la activación térmica de los transportadores de carga. Esta activación térmica provoca un movimiento de los electrones, por lo que aparece una separación aleatoria de las cargas a través de las resistencias^[5]. Se puede estimar la desviación estándar del potencial asociado al ruido térmico, $\sigma_{E, Term}$ ^[5]:

$$\sigma_{E, Term} = \sqrt{4kTRb} \quad (4)$$

siendo k la constante de Boltzmann, T , la temperatura del ensayo, R , la resistencia global del sistema y b , el ancho del intervalo de frecuencias. Se puede observar que el ruido térmico es más significativo cuanto mayor sea la temperatura, los valores de las resistencias y el ancho del intervalo de frecuencias. El ruido térmico no suele constituir un problema en las medidas de EN ya que, generalmente, presenta valores muy pequeños comparados con los niveles de ruido electroquímico del sistema corrosivo^[1].

6. CONCLUSIONES

- El Ruido Electroquímico (Electrochemical Noise, EN) es una técnica que permite estimar la velocidad y los mecanismos de corrosión de aleaciones metálicas. Para una correcta aplicación de la técnica, son necesarias dos etapas: la medida y el análisis de las señales de EN. En este trabajo se han revisado exclusivamente los conceptos más importantes relacionados con la etapa de medida.
- La configuración experimental más empleada para la medida de EN es la que registra, simultáneamente, el ruido de corriente y el de potencial. Este modo de registro presenta la gran ventaja de que no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el sistema se mantiene en el potencial natural de corrosión.
- El control del área de exposición de los electrodos de trabajo en el medio corrosivo es muy importante en la medida de EN. El área debe ser lo suficientemente grande para que sea representativa del sistema bajo estudio. No obstante, a medida que disminuye el área, mejora la detección de las fluctuaciones de las señales de ruido, por lo que se recomienda usar un área del orden de 1 cm². Adicionalmente, se aconseja indicar el área de las muestras en las medidas de I y E , no siendo recomendable normalizar los datos de EN de corriente mediante la división entre el área de exposición.
- Aunque es posible medir ruido electroquímico en sistemas asimétricos, se debe tener un especial cuidado a la hora de interpretar los resultados obtenidos. En algunos casos, se puede obtener información del electrodo que sufre un menor grado de corrosión, que es el menos interesante desde el punto de vista de la detección prematura de la corrosión. La impedancia medida con EN dependerá de las impedancias y del ruido de los electrodos de trabajo.

— En el registro de EN, puede aparecer la deriva en los registros, aunque este efecto puede minimizarse posteriormente. Asimismo, se debe evitar otros efectos que no se pueden corregir posteriormente, como son el *aliasing* y el ruido de cuantización. El empleo de filtros anti-*aliasing* es necesario para obtener señales adecuadas. Adicionalmente, se deben evitar las fuentes de ruido externo al sistema de medida.

REFERENCIAS

- [1] S. Turgoose y R.A. Cottis, *Electrochemical Impedance and Noise*, Corrosion Testing Made Easy, Ed. B.C. Syrett, NACE International. Houston, EE. UU., 1999, pp. 1-149.
- [2] P.R. Roberge, R. Beaudoin y V.S. Sastri, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1.231-1.233.
- [3] L. Liu, Y. Li y F. Wang, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 768-780.
- [4] W. Zhang y G.S. Frankel, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1.193-1.210.
- [5] R. A. Cottis, *Corrosion* 57 (2001) 265-285.
- [6] D.A. Eden, *CORROSION/98*, Houston, Texas, EE. UU., NACE, paper 386, 1998, pp. 1-31.
- [7] J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds). *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. Ed. ASTM STP 1277. West Conshohocken, PA, EE. UU., 1996, pp. 1-476.
- [8] D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John y J.L. Dawson. *CORROSION/86*, Houston, Texas. EE. UU., NACE, paper 274, 1986.
- [9] A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, y F. Huet, *Corrosion* 57 (2001) 35-42.
- [10] A. Aballe, *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 2001.
- [11] J.M. Sánchez-Amaya, *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 2006.
- [12] J.M. Sánchez-Amaya, R.M. Osuna, M. Bethencourt y F.J. Botana, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 248-254.
- [13] J.M. Sánchez-Amaya, M. Bethencourt, L. González-Rovira y F.J. Botana. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6.569-6.583.
- [14] J.M. Sanchez-Amaya, R.A. Cottis y F.J. Botana, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3.280-3.299.
- [15] J.M. Sánchez-Amaya, F.J. Botana y M. Bethencourt. *Corrosion*, 61 (2005) 1.050-1.060.
- [16] J.J. de Damborenea y B. Fernández, *Electrochemical noise measurement for corrosion applications*, J.R. Kearns, J. R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert y J.L. Dawson (Eds). ASTM STP 1277, West Conshohocken, EE. UU., 1996, pp. 398-410.
- [17] S. Ritter, T. Dorsch y R. Kilian. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana, EE. UU., NACE, paper 04458, 2004, pp. 1-10.
- [18] G. Qiao, J. Ou, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 8.008-8.019.
- [19] T. Zhang, Y. Shao, G. Meng, F. Wang, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 561-568.
- [20] T. Zhang, X. Liu, Y. Shao, G. Meng y F. Wang, *Corros. Sci.* 50 (2008). 3.500-3.507, doi: 10.1016/j.corsci.2008.09.033.
- [21] J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert y D.C. Silverman, *Electrochemical noise measurement for corrosion applications*, J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds.) ASTM STP 1277, West Conshohocken, EE. UU., 1996, pp. 446-470.
- [22] I.N. Bastos, R.P. Nogueira, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 645-650.
- [23] FH Cao, Z. Zhang, J.X. Su, Y.Y Shi, J.Q. Zhang, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1.359-1.364.
- [24] T. Zhang, C. Chen, Y. Shao, G. Meng, F. Wang, X. Li y C. Dong, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7.921-7.931.
- [25] K-H Na y S-I Pyun, *Corros. Sci.* 50 (2008) 248-258.
- [26] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón, D. García-García, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1.000-1.026.
- [27] E. Samiento-Bustos, J.G. González Rodríguez, J. Uruchurtu, G. Dominguez-Patiño y V.M. Salinas-Bravo, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2.296-2.303.
- [28] C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderón, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 435-436 (2006) 439-446.
- [29] J. Kovaň, M. Leban y A. Legat, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7.607-7.616.
- [30] G.L. Edgemon. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. EE. UU., NACE, paper 04448, 2004 pp. 1-7.
- [31] G.L. Edgemon, D.F. Wilson y G. Ganapathi, *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana, Ee. UU., NACE, paper 04449, 2004, pp. 1-21.
- [32] N. G. Thompson, J.H. Payer, *Corrosion testing made easy: DC electrochemical test methods*, Vol. 3. Houston, Texas, EE. UU., NACE, 1998, pp. 1-120.
- [33] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos y J.M. Sánchez-Amaya, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1.909-1.920.
- [34] E. Miranda, M. Bethencourt, M.J. Cano, J.M. Sánchez-Amaya, A. Corzo, J. García de Lomas, J. Botana, M.L. Fardeau, B. Ollivier, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2.417-2.431.

- [35] A. Padilla-Viveros, E. Garcia-Ochoa, D. Alazard, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3.841-3.847.
- [36] N. Zaveri, R. Sun, N. Zufelt, A. Zhou, Y. Chen, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5.795-5.807.
- [37] C. A. González-Rodríguez, F. J. Rodríguez-Gómez, J. Genescá-Llongueras, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 86-90.
- [38] P. Planinšič y A. Petek, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5.206-5.214.
- [39] I. Arrieta, A. Sagüés y B. Joseph. CORROSION/2004, New Orleans, Louisiana, EE. UU., NACE, paper 04456, 2004, pp. 1-16.
- [40] A. Bautista y F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1.730-1.736.
- [41] A. Bautista, U. Bertocci y F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B412-B418.
- [42] A. Aballe y F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B89-B96.
- [43] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet y M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 31-37.
- [44] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, J. M. Sánchez-Amaya. *Proc. 15th ICC*, Granada, España, paper 556, 2002, pp. 1-8.
- [45] F. Mansfeld y H. Xiao, *Electrochemical noise measurement for corrosion applications*, J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Eds). ASTM STP 1277, West Conshohocken, EE. UU., 1996, pp. 59-78.
- [46] D.J. Mills, G.P. Bierwagen, B. Skerry y D. Tallman, *Mater. Performance* 34 (1995) 33-38.
- [47] F. Mansfeld y Z. Sun, *Corrosion* 55 (1999) 915-918.
- [48] F. Mansfeld, Z. Sun y C. H. Hsu, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3.651-3.664.
- [49] G. Bagley, R.A. Cottis y P.J. Laycock, CORROSION/99, Houston, Texas, EE. UU. NACE, paper 191, 1999, pp. 1.
- [50] J.F. Chen y W.F. Bogaerts, *Corrosion* 52 (1996) 753.
- [51] P.Q. Wu, Z.L. Quan y J.P. Celis, *Mater. Corros.* 56 (2005) 379.
- [52] P.Q. Wu y J.P. Celis, *Wear* 256 (2004) 480.
- [53] K. Habib, *Desalination* 135 (2001) 111.
- [54] R.A. Cottis, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7.585-7.589.
- [55] F. Huet, U. Bertocci, C. Gabrielli y M. Keddam, CORROSION/97. New Orleans, Louisiana, EE. UU., 1998, pp. 11-30.
- [56] I. N. Bastos, F. Huet, R.P. Nogueira y P. Rousseau, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 671-677.
- [57] R.A. Cottis y C.A. Loto, *Corrosion* 46 (1990) 12-19.
- [58] I.N. Bastos, F. Huet, R.P. Nogueira y P. Rousseau, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 671-677.
- [59] C. Cuevas-Arteaga, *Corros. Sci.* 50 (2008) 650-663.
- [60] F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu y A. Naguib, *Corros. Sci.* 43 (2001) 341-352.
- [61] U. Bertocci, F. Huet, R.P. Nogueira y P. Rousseau, *Corrosion*. 58 (2002) 337-347.
- [62] C. Gabrielli, F. Huet, y M. Keddam, *Electrochim. Acta*. 31 (1986) 1.025-1.039.
- [63] A.A. El-Moneim, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2.517-2.532.
- [64] K.-H. Na, S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4.363-4.373.
- [65] U. Bertocci y F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2.786-2.793.