

Análisis estadístico de los registros de ruido electroquímico obtenidos en la corrosión del aluminio^(*)

Á. Sánchez*, M. Sanjurjo*, F. Bouzada** y S. Urréjola*

Resumen En la mayoría de los experimentos sobre ruido electroquímico, ENM (Electrochemical Noise Measurement), las señales experimentales se registran durante períodos de tiempo discretos. Resulta habitual, por ello, que en las publicaciones sobre esta técnica, la forma más directa de analizar esos datos consiste en acudir a métodos estadísticos en el dominio temporal. Estos métodos pueden ser clasificados, según su utilidad, en dos grupos: aquellos que pretenden cuantificar la magnitud del proceso de corrosión (desviaciones estándar, potencia estadística, etc.) y los que tratan de extraer información sobre el mecanismo del proceso corrosivo en sí mismo, los cuales se basan, en su mayoría, en la suposición de que la forma de los registros temporales son un reflejo del comportamiento de la interfase metal electrolito. Entre estos últimos, se pueden destacar el valor medio, el sesgo, la curtosis y el índice de picaduras, los cuales pueden reflejar cambios en el mecanismo de corrosión. Sobre todos estos parámetros destaca el uso de la resistencia de ruido. En este trabajo se ha llevado a cabo el tratamiento estadístico de los datos de ENM obtenidos cuando el aluminio es sometido a la acción a tres electrolitos diferentes, que provocan tres tipos distintos de corrosión: el agua destilada (pasividad), una disolución de cloruro de sodio (corrosión por picaduras) y una disolución de hidróxido de sodio (corrosión generalizada o uniforme).

Palabras clave Ruido electroquímico. Resistencia de ruido. Análisis de series temporales. Parámetros estadísticos.

Statistical analysis of electrochemical noise records at aluminium corrosion

Abstract Given that the experimental signals obtained in an electrochemical noise measurement, ENM, are recorded over a discrete time period, the most direct way of analysing them will be in the time domain resorting to statistical methods. These can be classified into two groups according to use: those which attempt to quantify the degree of the corrosion process (standard deviations, statistical power); and those which attempt to provide information on the corrosion mechanism (based on the assumption that the shape of the time records is a reflection of itself). Among the later the use of the average, the skewness and the kurtosis of the signals or the pitting index can be pointed out as being able to reflect the changes in the corrosion mechanism. Noise resistance stands out above all these parameters. In this work has undertaken the statistical treatment of ENM data obtained by subjecting aluminium to three electrolytes that provoke several types of corrosion in it: passivity, pitting corrosion and generalized corrosion.

Keywords Aluminium corrosion. Electrochemical noise. Noise resistance. Time series analysis. Statistical methods.

(*) Trabajo recibido el día 23 de agosto de 2004 y aceptado en su forma final el día 31 de octubre de 2005.

(*) Departamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Vigo, Campus Universitario de As Lagoas-Marcosende, 36310-VIGO (SPAIN).

(**) Departamento de Ciencias de los Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Vigo, Campus Universitario de As-Lagoas-Marcosende, 36310-VIGO (SPAIN).

1. INTRODUCCIÓN

La forma más directa de analizar los registros de ruido electroquímico, en adelante, ENM, es el tratamiento en el dominio del tiempo, dado que dichos registros se suelen tomar durante un periodo de tiempo discreto. En muchos casos, una observación directa de la representación gráfica de estas señales permite extraer información relativa al sistema^[1], pudiéndose distinguir, en determinados casos, entre procesos de corrosión uniforme, localizada y pasividad. Sin embargo, pese a la sencillez de la observación directa de las señales de ENM, casi nunca es posible extraer información útil sobre el proceso corrosivo que la ha generado, por lo que es necesario recurrir a técnicas matemáticas adicionales tales como el análisis estadístico, el espectral o el fractal, en resumen, lo que se denomina análisis de series temporales, AST, para encontrar una coherencia entre los datos obtenidos mediante la técnica del ENM y otras técnicas empleadas en el estudio de la corrosión^[1 y 2].

En el presente trabajo se analizarán los registros de ruido electroquímico mediante parámetros estadísticos. En primer lugar, se usarán los valores medios y la mediana. Posteriormente, se describirá el uso de la desviación estándar de los registros temporales, tanto de potencial como de intensidad, y su cociente, denominado la resistencia de ruido electroquímico, R_r . Por último, se aplicarán otros parámetros estadísticos que han sido propuestos últimamente para caracterizar esos procesos de corrosión.

Los valores medios de voltaje (V) o corriente (i) almacenados en forma de series temporales x_n , $n = 1, \dots, N$, donde x representa la señal de potencial (V) o corriente (i) y N es el número total de puntos de la serie temporal, pueden ser calculados usando la media aritmética normal, tal y como se muestra en la siguiente ecuación.

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

O bien, usando la media cuadrática normalizada, x_{cmn} , con el fin de prescindir del signo de los valores.

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

Calculando los valores medios es posible obtener diagramas $V-t$ e $i-t$, los cuales proporcionan información condensada de la evolución del potencial e intensidad en el tiempo^[2-4].

Una alternativa al uso de la media es el empleo de la mediana. Se define la mediana de un vector x_n , $n = 1, \dots, N$, como el valor que ocupa la posición tras ordenar de forma ascendente los elementos de $n = \frac{N}{2}$. El valor de la mediana es más próximo al

de la línea base que la media, siendo un parámetro con un mayor significado físico que el de la media.

El siguiente parámetro estadístico utilizado es la desviación estándar que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. Por ello su aplicación puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones. Se define como la raíz cuadrada positiva de la varianza:

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

siendo, x_{σ^2} la varianza calculada de la siguiente forma:

$$x_{\sigma^2} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (4)$$

El uso de las desviaciones estándar de potencial e intensidad para la interpretación de los registros de ruido, puede hacerse bien por separado, o bien mediante su cociente, denominado resistencia de ruido, R_n , que se calcula como el cociente entre las desviaciones estándar de los registros de potencial e intensidad^[5 y 6]:

$$R_n = \left[\frac{\sigma_v}{\sigma_i} \right] \quad (5)$$

Recientemente, se ha propuesto la desviación absoluta de la mediana^[7], DAME (o MEAD, median absolute deviation), y la desviación absoluta de la media, DAM (o MAD: mean absolute deviation), como parámetros que permiten estimar mejor la magnitud de las fluctuaciones cuando trabaja con señales asimétricas. Se calculan mediante las expresiones siguientes:

$$MEAD(x_i) = 1,4826 \times mediana \times |x_i - mediana(x_i)| \quad (6)$$

$$MAD(x_i) = 1,4826 \times media \times |x_i - media(x_i)| \quad (7)$$

siendo 1,4826 una constante elegida para hacer la estimación consistente con la desviación estándar para un modelo gaussiano.

El índice de picaduras, *IP* (o *PI*: *pitt index*), y el índice de localización^[8], *IL* (o *LI*: *location index*), se utilizan para comparar el valor de la corriente media con relación a la magnitud de las fluctuaciones, facilitando así la discriminación entre procesos de corrosión localizada y uniforme. La diferencia entre ambos consiste en que el *LI* usa la media cuadrática de la corriente en lugar de la media algebraica que usa el *PI*, considerando que la corriente pasa entre los dos electrodos de trabajo independientemente de su dirección. Tal diferencia puede observarse en las dos ecuaciones siguientes:

$$PI = \frac{\sigma_i}{i} \quad (8)$$

$$LI = \frac{\sigma_i}{i\sqrt{\bar{x}^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (i_n - \bar{i})^2}{\sum_{n=1}^N (i_n)^2}} \quad (9)$$

Como una alternativa a los parámetros anteriores, se han propuesto en bibliografía^[9 y 10] la utilización del sesgo (x_σ^3), para medir la simetría de la señal, y la curtosis (x_σ^4), para detectar cambios en la distribución de los valores de la misma^[11]. Estos valores se calculan por las siguientes ecuaciones:

$$x_{\sigma^3} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^3}{(N-1)\sigma^3} \quad (10)$$

$$x_{\sigma^4} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^4}{(N-1)\sigma^4} \quad (11)$$

En realidad, todos los valores anteriores son momentos de la serie. Así, x_σ^2 , el segundo momento de un registro temporal, o sea la varianza; x_σ^3 el tercero (el sesgo); y x_σ^4 , el cuarto, la curtosis, según se promedie al cuadrado al cubo y a la cuarta, respectivamente. Finalmente, se puede usar la potencia estadística P_{ST} ^[12], como un parámetro estadístico que combina información de los registros de ruido de voltaje y corriente cuando estos se adquieren simultáneamente, al igual que R_n . Se define como:

$$P_{ST} = \frac{\sum_{n=1}^{N-1} |V_n - V_{n+1}| \times |I_n - I_{n+1}|}{N-2} \quad (12)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la toma de datos se ha utilizado un esquema de de tres-electrodos^[13] de medida. Como electrodos se emplearon tres cilindros de aluminio del 99,9 % de pureza y 8 mm de diámetro, encapsulados con una resina orgánica. Entre dos de ellos, se midieron las fluctuaciones de potencial mediante un voltímetro digital, mientras que entre uno de los anteriores y el tercero se tomaron los datos de intensidad, empleando un picoamperímetro, tal y como puede apreciarse en la figura 1. Para garantizar que el ruido exterior no influyese en las medidas, el sistema entero se protegió, durante el curso de los experimentos, en el interior de una caja de Faraday, estando conectado a los equipos de medida por medio de cables apantallados. Las medidas de potencial e intensidad se tomaron en continuo durante periodos de 48 h, a frecuencia de muestreo de 2 Hz, agrupándose los registros en archivos de 2.048 puntos, es decir, períodos de 1.024 s. Tanto el voltímetro como el amperímetro se controlaban mediante un ordenador a través de un bus estándar IEEE488. Con el fin de conseguir tres tipos de corrosión distintos se utilizaron tres disoluciones como electrolitos: H₂O destilada para pasividad, NaCl 3,5 % para corrosión por picaduras y NaOH 0,1 M para corrosión generalizada.

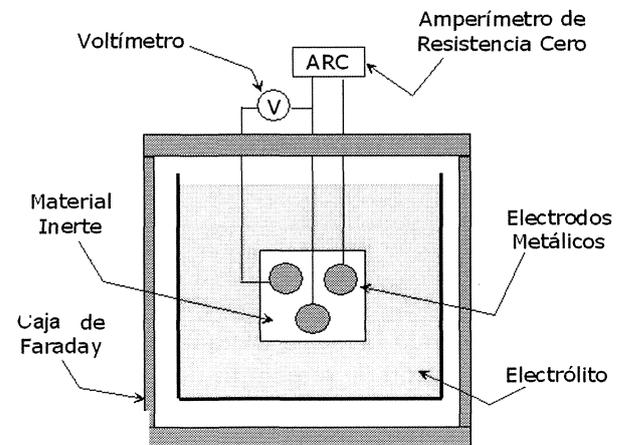


Figura 1. Sistema de medida.

Figure 1. Measurement system.

3. RESULTADOS

En la tabla I se muestran, para cada uno de los tres electrolitos estudiados, los valores estadísticos medios de los registros de potencial. En la tabla II, los relativos a la intensidad, mientras que, en la tabla III se encuentra el resto de los parámetros estadísticos estudiados que combinan ambos. Para poder apreciar de manera visual los cambios que experimenta el aluminio en los tres medios utilizados se han incluido cuatro microfotografías. En la figura 2 se puede ver el aspecto de los cilindros utilizados tras 20 h de inmersión y en las figuras 3, 4 y 5 se muestran microfotografías, con una resolución de 200 aumentos, de estas tres mismas probetas en las que se aprecia el distinto resultado de la inmersión en los diferentes medios.

3.1. Diagramas V-t e i-t

Los valores medios del potencial y la intensidad dan una idea del modo en que varían ambas varia-

Tabla I. Valores medios de los registros de ENM de potencia

Table I. Average values of ENM records of potential

	Pasivo	Corrosión	Picaduras
V media	$-2,4110 \cdot 10^{-3}$	$1,0791 \cdot 10^{-3}$	$-3,6054 \cdot 10^{-2}$
V mediana	$-2,6328 \cdot 10^{-3}$	$1,0807 \cdot 10^{-3}$	$-3,6031 \cdot 10^{-2}$
σ_v	$6,4576 \cdot 10^{-4}$	$1,4337 \cdot 10^{-4}$	$7,2176 \cdot 10^{-4}$
V skew	1,3582	$9,0641 \cdot 10^{-3}$	$-4,6118 \cdot 10^{-2}$
V kurtosis	3,5954	2,7095	2,4063
V mad	$4,9289 \cdot 10^{-4}$	$1,1798 \cdot 10^{-4}$	$6,0752 \cdot 10^{-4}$
V mead	$3,1015 \cdot 10^{-4}$	$1,3817 \cdot 10^{-4}$	$7,3566 \cdot 10^{-4}$

Tabla II. Valores medios de los registros de ENM de corriente

Table II. Average of ENM records of current

	Pasivo	Corrosión	Picaduras
i media	$-1,1195 \cdot 10^{-10}$	$3,3661 \cdot 10^{-6}$	$3,2712 \cdot 10^{-7}$
i mediana	$-1,1126 \cdot 10^{-10}$	$3,4161 \cdot 10^{-6}$	$3,2718 \cdot 10^{-7}$
σ_i	$6,6457 \cdot 10^{-12}$	$6,1492 \cdot 10^{-7}$	$6,9590 \cdot 10^{-9}$
i skew	$-6,1779 \cdot 10^{-1}$	$-9,8709 \cdot 10^{-2}$	$-3,9285 \cdot 10^{-2}$
i kurtosis	3,9881	2,5329	4,6133
i mad	$5,2264 \cdot 10^{-12}$	$5,0954 \cdot 10^{-7}$	$5,6562 \cdot 10^{-9}$
i mead	$6,2900 \cdot 10^{-12}$	$6,0330 \cdot 10^{-7}$	$6,4642 \cdot 10^{-9}$

Tabla III. Parámetros estadísticos

Table III. Statisticals parameters

	Pasivo	Corrosión	Picaduras
PI media	$7,4946 \cdot 10^{-2}$	$9,3757 \cdot 10^{-1}$	$1,4742 \cdot 10^{-2}$
LI media	$1,6392 \cdot 10^{-3}$	$5,3782 \cdot 10^{-3}$	$3,2505 \cdot 10^{-4}$
P_{ST} media	$1,0108 \cdot 10^{-16}$	$1,2989 \cdot 10^{-14}$	$2,2545 \cdot 10^{-14}$
R_n media	$9,7854 \cdot 10^{+7}$	$2,7321 \cdot 10^{+2}$	$2,8231 \cdot 10^{+5}$
$R_{n(mad)}$ media	$9,5001 \cdot 10^{+7}$	$2,7699 \cdot 10^{+2}$	$2,9552 \cdot 10^{+5}$
$R_{n(mad)}$ media	$4,7456 \cdot 10^{+7}$	$2,7131 \cdot 10^{+2}$	$3,0930 \cdot 10^{+5}$

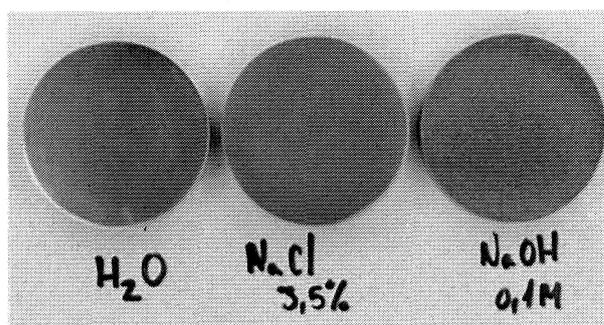


Figura 2. Aluminio tras 20 h de inmersión en diferentes medios, agua destilada (izquierda) NaCl (centro), NaOH (derecha).

Figure 2. Aluminium in different solutions 20 exposure hours distilled water (left) NaCl (centre), NaOH (right).

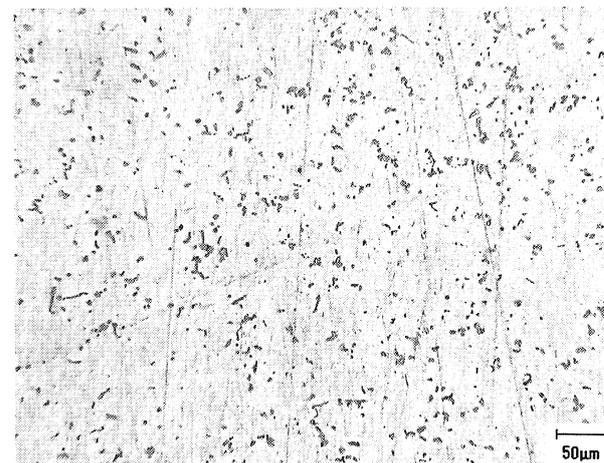


Figura 3. Aluminio en agua destilada (pasivo) 20 h de exposición (zoom x200).

Figure 3. Aluminium in distilled water (passivity) 20 exposure hours (zoom x200).

bles a lo largo de toda la exposición. Su representación, esto es, los diagramas V-t e i-t se muestra en las figuras 6, 7 y 8, para los tres electrolitos estudiados. Para la discusión de los resultados, y

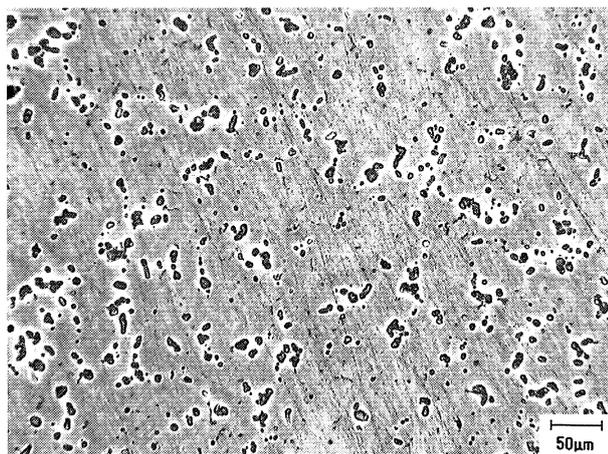


Figura 4. Aluminio en cloruro de sodio (corrosión por picaduras), 20 h de exposición (zoom x200).

Figure 4. Aluminium in sodium chloride (pitting corrosion), 20 exposure hours (zoom x200).

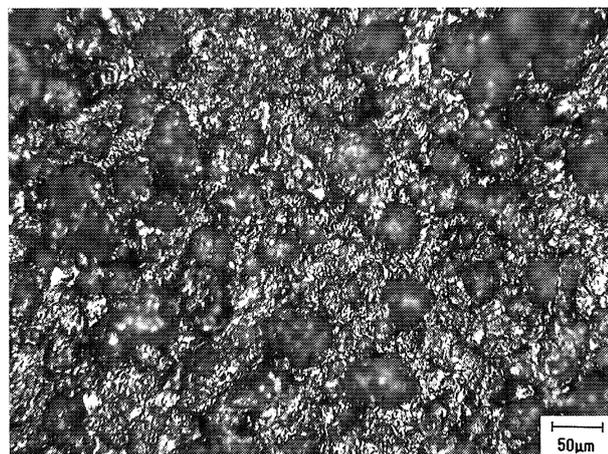


Figura 5. Aluminio en hidróxido de sodio (corrosión generalizada) 20 h de exposición (zoom x200).

Figure 5. Aluminium in sodium hydroxide (generalized corrosion), 20 exposure hours (zoom x200).

dado que el período de exposición es muy largo, se eligieron los registros correspondientes a tres horas determinadas: la 2, la 10 y la 20.

Entre los investigadores dedicados a la temática del ruido electroquímico existe una discusión entre los que aseguran que se puede estimar el tipo de corrosión a partir de la medida de la amplitud de las fluctuaciones^[14], y la creencia, más extendida, de que el tipo de corrosión se relaciona más con la forma de las mismas^[1 y 15]. En la figura 6, que corresponde al aluminio en agua destilada (pasivo), puede observarse que la pasividad parece clara, simplemente por la forma de las fluctuaciones, aunque se pone de manifiesto más claramente si se

analizan los valores de intensidad. En el caso concreto del registro que corresponde a la vigésima hora de exposición, se puede observar, además, una rotura de la capa pasiva, que aparece nítidamente tanto en el potencial como en la intensidad.

En la figura 7, que corresponde al aluminio en cloruro de sodio (corrosión por picaduras), se observan unas fluctuaciones mucho más acusadas en el potencial, lo que se asimila a un proceso de picaduras. Es importante resaltar que se aprecia un cambio en la “actividad” de la corrosión por picaduras con el tiempo, que se refleja fielmente en los diagramas $V-t$ e $i-t$. Así, al principio de la exposición, la actividad es más alta pues la intensidad y el potencial tienen mayor amplitud. A medida que va transcurriendo el tiempo de exposición, la amplitud de las oscilaciones de potencial e intensidad van disminuyendo. A las 20 h, la intensidad ha disminuido notablemente mientras que las oscilaciones de potencial se han reducido considerablemente.

En la figura 8 se muestran los diagramas para el aluminio en hidróxido de sodio (corrosión generalizada). Estas representaciones son bastante parecidas a las de la figura 9, siendo posible confundir, mediante una simple inspección visual, los registros de ruido electroquímico de potencial e intensidad correspondientes a procesos de corrosión generalizada y por picaduras. Como analizaremos posteriormente, es posible distinguirlos si, además, se estudian los valores de los parámetros estadísticos.

3.2. Media y mediana

Según la bibliografía, una disminución del potencial con el tiempo indica el desarrollo de productos de corrosión^[2-4]. Sin embargo, tal y como se puede apreciar en la tabla I, los valores medios de las oscilaciones de potencial obtenidos para el aluminio en condiciones de pasividad y picaduras tienen signo negativo, frente al signo positivo de los que se obtienen en condiciones de corrosión generalizada, estando todos ellos en un orden de magnitud de milivoltios, lo que no permite distinguir el tipo de corrosión. En cuanto a los correspondientes valores de la intensidad de corriente, los mayores corresponden a los casos de corrosión generalizada y de corrosión por picaduras, hecho que, por otro lado, era de esperar ya que en ambos casos existe una mayor diferencia de actividad entre los dos electrodos de trabajo que se usan para medir las oscilaciones de la intensidad, lo que hace

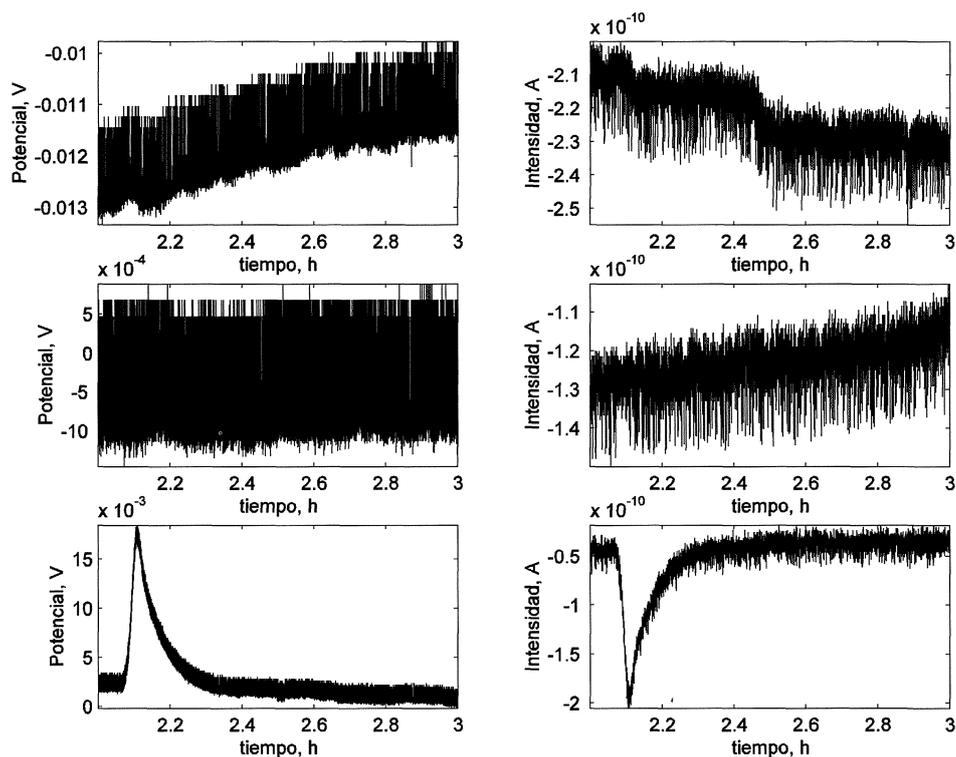


Figura 6. Valores medios del potencial y la intensidad frente al tiempo, aluminio en agua destilada (pasivo), 2 (arriba), 10 (centro) y 20 (abajo) h de exposición.

Figure 6. Potential and current mean values against time, distilled water (passivity), 2 (up), 10 (center) and 20 (bottom) exposure hours.

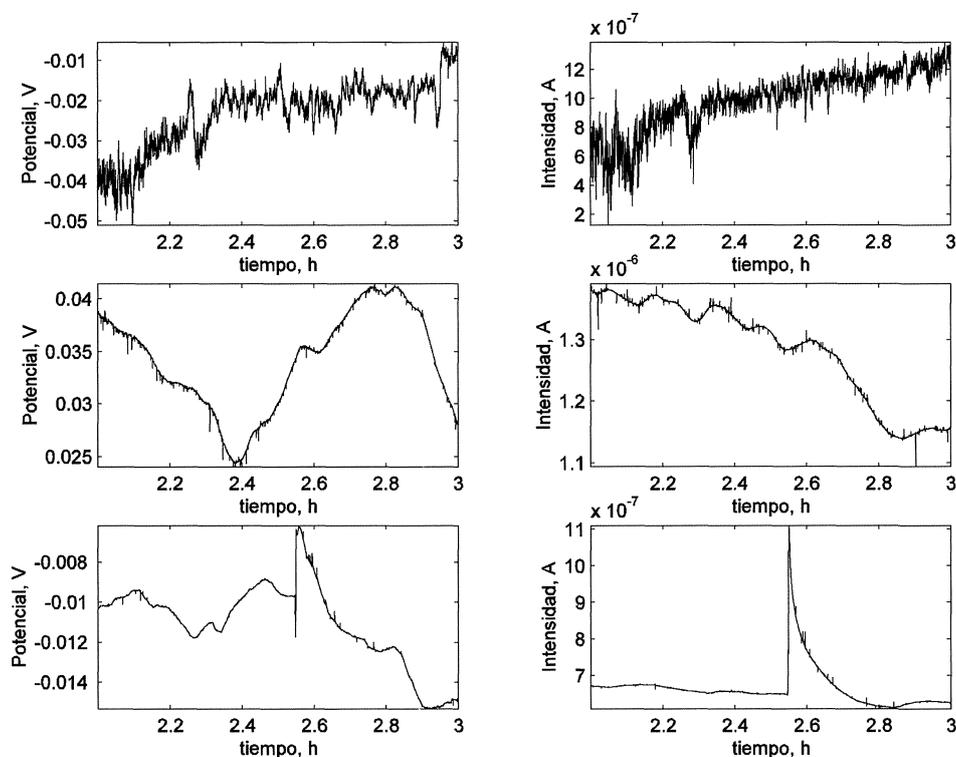


Figura 7. Valores medios del potencial y la intensidad frente al tiempo, aluminio en cloruro de sodio (corrosión por picaduras), 2 (arriba), 10 (centro) y 20 (abajo) h de exposición.

Figure 7. Potential and current mean values against time, sodium chloride (pitting corrosion) 2 (up), 10 (center) and 20 (bottom) exposure hours.

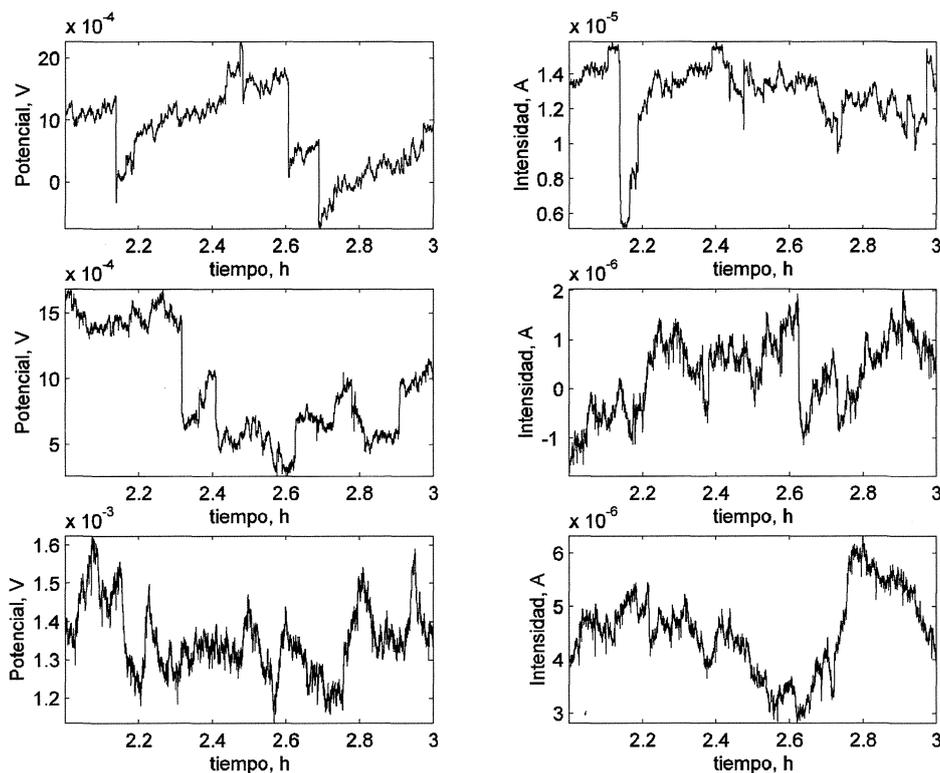


Figura 8. Valores medios del potencial y la intensidad frente al tiempo, aluminio en hidróxido de sodio (corrosión generalizada), 2 (arriba), 10 (centro) y 20 (abajo) h de exposición.

Figure 8. Potential and current mean values against time, sodium hydroxid (generalized corrosion), 2 (up), 10 (center) and 20 (bottom) exposure hours.

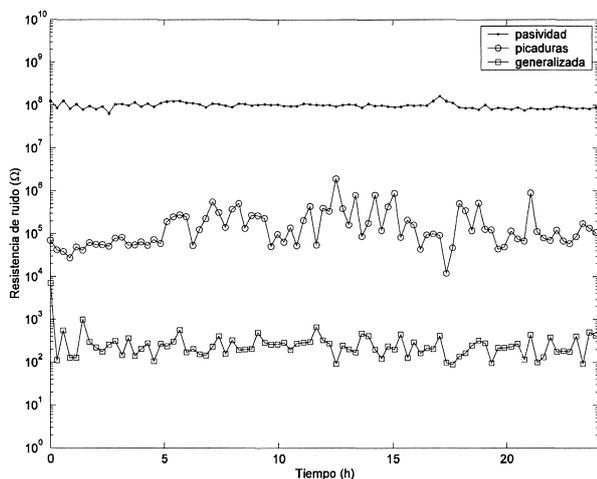


Figura 9. Variación de la resistencia de ruido durante 24 h.

Figure 9. Variation of noise resistance during 24 h.

que aumente el valor de la intensidad media registrada^[2 y 16].

En los sistemas estudiados no se aprecia ninguna diferencia entre los valores de la media y de la

mediana, diferencia que debía ser mayor en el caso de las picaduras, dado que la separación entre la media y la mediana se acentúa al aumentar la asimetría de la señal, situación habitual en los registros $V(t)$ de sistemas que sufren corrosión localizada.

3.3. Desviación estándar

El valor de σ_v , más que por la actividad corrosiva, se ve influido por la polarizabilidad de la superficie, por lo que un aumento en el valor de la desviación estándar del potencial debería coincidir con un aumento en la capa pasiva^[17]. Sin embargo, no existe diferencia apreciable en el orden de magnitud de los valores medios de la desviación estándar de potencial, en los tres mecanismos estudiados.

En bibliografía^[2], se señala que la desviación estándar de la intensidad de los procesos de corrosión localizada es mayor que la observada para procesos de corrosión uniforme, lo que se corrobora si comparamos los valores de corrosión generalizada y picaduras.

3.4. Índice de picaduras y localización

Los resultados obtenidos para estos índices no se adecuan exactamente a lo esperado de la bibliografía^[3 y 11], dado que valores altos de PI o LI estarían indicados para sistemas pasivos y valores bajos cuando existe corrosión localizada. Como se observa en la tabla III, los valores del PI para sistemas pasivos tienen el mismo orden de magnitud que en el caso de las picaduras y son de un orden diez veces menor que en el caso de corrosión generalizada. Con el LI sucede al contrario, estando en torno a los 10^{-3} para la pasividad y corrosión generalizada, siendo menor para corrosión por picaduras.

La falta de concordancia entre los resultados demuestra que tanto el PI como el LI están más relacionados con la asimetría de los electrodos que con la naturaleza de los procesos que se desenvuelven en los mismos. Esta idea coincide con la extraída por Mansfeld en un trabajo anterior^[11].

3.5. Sesgo y curtosis

Como se comentó anteriormente, el sesgo y la curtosis son valores que dependen de la simetría de la señal y de los cambios en la distribución de la misma. Un valor nulo de sesgo significa que la señal es simétrica respecto a la media y la asimetría se mostrará con variaciones hacia valores más altos o más bajos de la media. El sesgo de $I(t)$ puede ser útil para detectar asimetrías en el comportamiento de los electrodos de trabajo, para registros como los usados en este artículo. Según la bibliografía, sólo valores mayores de 0,16 indicarían asimetría en la señal^[18]. Dado que los valores encontrados son inferiores a ello, del orden de 10^{-1} (tabla II), no podremos decir que la señal es asimétrica.

Los valores de curtosis, siempre positivos, aumentan con la dispersión de los datos. El valor de la curtosis para una distribución normal es 3. Tanto en el caso de pasividad como en el caso de corrosión uniforme nos muestran valores en torno a 3, dado que las distribuciones normales se asocian a procesos de corrosión uniforme. Los valores más alejados de 3 se dan en procesos de corrosión localizada. En la tabla II aparecen valores para picaduras, de 2,5 para potencial y 4,6 para intensidad, lo que está en concordancia con la bibliografía^[18].

3.6. Potencia estadística, P_{ST}

La P_{ST} se presenta como un buen indicador en el estudio de los cambios de severidad del proceso de

corrosión, pero no así del tipo de corrosión. Los cambios en la severidad del proceso de corrosión vienen indicados por el aumento en la magnitud de las fluctuaciones y el grado de correlación entre las señales de ENM, voltaje y corriente, lo que indica un aumento de la probabilidad de que el origen de las mismas se encuentre en un proceso corrosivo^[12]. Por el contrario, no existe una diferencia significativa en el orden de magnitud que presentan los distintos tipos de corrosión, siendo, éste, similar en corrosión generalizada y en picaduras (10^{-14}), y algo inferior en el caso de la pasividad (10^{-16}), con lo que se concluye que no es un buen indicador del tipo de corrosión.

3.7. Resistencia de ruido, R_n

Se ha dejado para el final el análisis de la R_n , dado que es uno de los parámetros que con más éxito se ha utilizado para el seguimiento de sistemas electroquímicos estudiados mediante la técnica de ENM. Pese a la sencillez en su cálculo se ha mostrado como un instrumento valioso de información relativa a los procesos que se desarrollan en la interfase metal electrolito^[19]. La resistencia de ruido proporciona una información semejante a la obtenida a partir de parámetros equivalentes evaluados mediante otras técnicas electroquímicas, como por ejemplo, la resistencia de polarización R_p ^[20].

Además del uso de la ecuación (5) para calcular los valores de la resistencia de ruido, se ha incluido también su cálculo usando la relación MAD y MEAD.

$$R_{n(MAD)} = \frac{MAD(v)}{MAD(i)} \quad (13)$$

$$R_{n(MEAD)} = \frac{MEAD(v)}{MEAD(i)} \quad (14)$$

Utilizando las ecuaciones (13) y (14), se encuentran valores similares a los calculados mediante la ecuación (5), tal y como puede verse en la tabla III. El valor de la R_n disminuirá con la pérdida de poder protector^[21], como se puede ver en la figura 9. Los valores más altos corresponden a pasividad 10^{+7} , dado que la capa pasiva funciona como una capa de protección del metal, siendo el menor valor para el caso de corrosión generalizada 10^{+2} . La actividad puntual de los procesos de picaduras hace que el valor se haga intermedio, en torno a 10^{+5} .

La tabla III muestra que la resistencia de ruido, a diferencia del resto de parámetros propuestos, presenta una diferencia clara en el orden de magnitud. Dicha diferencia permite distinguir los tres procesos estudiados, corrosión generalizada, corrosión por picadura y pasividad. En el caso del PI, el orden de los exponentes es similar en pasividad y en picadura (10^{-2}). Por el contrario, con el índice de localización no se distinguen los exponentes en pasividad y corrosión generalizada (10^{-3}). En el caso de la potencia estadística, los fenómenos que se asemejan son corrosión generalizada y corrosión por picadura (10^{-14}). La resistencia de ruido es, pues, el parámetro más eficaz para el estudio de estos sistemas^[22].

4. CONCLUSIONES

Se han descrito distintos parámetros estadísticos propuestos en la bibliografía para analizar los registros de ENM. Los diagramas $V-t$ e $I-T$ que se muestran en las figuras 6, 7 y 8, permiten distinguir entre pasividad y los otros dos tipos de corrosión pero no así entre picaduras y corrosión generalizada.

En contraposición a lo que se afirma en bibliografía, no se aprecia diferencia entre los valores de la media y de la mediana.

El orden de magnitud de las desviaciones estándar de potencial es similar en los tres mecanismos estudiados. En el caso de la desviación estándar de la corriente, se puede observar que la correspondiente al proceso de corrosión localizada es mayor que la observada para procesos de corrosión generalizada y la pasivación.

La falta de concordancia entre los resultados obtenidos para el índice de picaduras e índice de localización demuestra que estos parámetros guardan una mayor relación con la asimetría de los electrodos que con la naturaleza de los procesos que en ellos se desenvuelven.

El sesgo y la curtosis, propuestos como alternativa a los parámetros anteriores, parecen ser más útiles, sobre todo la curtosis. Así, sus valores muestran, tanto en el caso de pasividad como en el caso de corrosión generalizada, una distribución normal en torno a 3, que es el valor esperado teóricamente para procesos de corrosión uniforme, alejándose de este valor en el caso de las picaduras.

La P_{ST} se presenta como un buen indicador en los cambios de la severidad del proceso de corrosión, pero no así del tipo de corrosión.

Por último, reafirmar que la resistencia de ruido vuelve a presentarse como el parámetro que mejor

caracteriza los registros de ENM, permitiendo distinguir el tipo de corrosión que afecta en cada momento al metal, conjugando sencillez en su cálculo con potencia en el análisis. Así, valores elevados de la resistencia de ruido, del orden del megaohmio, corresponden con estados de pasivación, mientras que valores muy bajos, del orden del ohmio, con procesos de corrosión generalizada. Por último, los procesos de picadura presentan valores intermedios, del orden del kilohmio.

REFERENCIAS

- [1] A. LEGAT Y V. DOLECEK, *Corrosion* 51 (1995) 295.
- [2] J.R. KEARNS, D.A. EDEN, M.R. YAFFE, J.V. FAHEY Y D.C. SILVERMAN, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 446-470.
- [3] F. MANSFELD Y H. XIAO, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2.205.
- [4] F. MANSFELD Y H. XIAO, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 59.
- [5] U. BERTOCCI, Y F. HUET, *Corrosion* 51 (1995) 131.
- [6] C. GABRIELLI, F. HUET Y M. KEDDAM, *Electrochim. Acta* 31 (198) 1.025.
- [7] A. ABALLE, *Tesis Doctoral*, Universidad de Cádiz, 2001.
- [8] A. J. MARKWORTH, J. STRINGER Y R. W. ROLLINS, *MRS Bulletin* 20 (1995) 20.
- [9] D.A. EDEN, *Proc. Corrosion/98 NACE*, paper 386, Houston, EE.UU., 1999.
- [10] D.J. MILLS Y S MABBUTT, *Proc. EMCR20000 EFC*, paper 145, Budapest, Hungary, 2000.
- [11] F. MANSFELD Y Z. SUN, *Corrosion* 55 (1999) 915.
- [12] J. BARTRA, *Tesis Doctoral*, Instituto Químico de Sarriá, Universitat Ramon Llull, 2000.
- [13] U. BERTOCCI, C. GABRIELLI, F. HUET Y M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 31.
- [14] J.L. DAWSON, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 3-35.
- [15] J.M. MALO Y O. CORONA, *InterCorr/96 on-line conferencing forum*, <http://www.corrosionsource.com/events/intercorr>, Intercorr International Inc., 1996.
- [16] R.G. KELLY, M.E. INMAN Y J.L. HUDSON, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 101-113.
- [17] A. BAUTISTA, L. MARIACA, P. RODRÍGUEZ Y J.A. GONZÁLEZ, *Proc. 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección*, Tenerife, España, 1995.
- [18] R.A. COTTIS Y S. TURGOOSE, *Electrochemical Impedance and Noise-Corrosion Testing Made Easy*, NACE, Houston, EE.UU., 1999.

- [19] T. CHEN Y B. S. SKERRRY, *Corrosion* 47 (1991) 598.
- [20] U. BERTOCCI, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 39-58.
- [21] S. URRÉJOLA, *Tesis Doctoral, Universidade de Vigo*, 1999.
- [22] A. SÁNCHEZ, L.ESPADA, F. BOUZADA, M. SANJURJO, S. URRÉJOLA Y G. REY, *Proc., The 200th Meeting of The Electrochemical Society, Inc. and The 52nd. Meeting of The International Society of Electrochemistry*, San Francisco, California, Septiembre 2-7, 2001, pp. 374-379.