

Corrosión atmosférica: validación de modelos empleando técnicas estadísticas^(*)

V. Díaz*, V. Martínez-Luaces** y G. Guineo-Cobs**

Resumen En este trabajo se comparan dos metodologías de validación del modelo doble logarítmico aplicado a la corrosión atmosférica, empleando el test estadístico de L.O.F. para niveles de significación de 0,05 y 0,01 y el coeficiente de correlación. Se emplean valores experimentales de corrosión correspondientes a sustratos de acero de muy bajo contenido en carbono, expuestos en intemperies rurales y urbano-industriales de Uruguay. Se muestran los resultados obtenidos en términos de los parámetros A y n asociados al modelo para la totalidad de las réplicas empleadas, a diferencia de la práctica usual donde se emplean valores promedios. Se modela con los datos experimentales correspondientes a probetas sometidas a las mismas condiciones meteorológicas iniciales (montadas en el bastidor en el mismo momento). Se concluye que el modelo doble logarítmico no describe aceptablemente el fenómeno de corrosión en las atmósferas analizadas.

Palabras clave Corrosión atmosférica. Modelo doble logarítmico. Coeficiente de correlación. Falta de ajuste. Análisis estadístico.

Atmospheric corrosion: statistical validation of models

Abstract In this paper we discuss two different methods for validation of regression models, applied to corrosion data. One of them is based on the correlation coefficient and the other one is the statistical test of lack of fit. Both methods are used here to analyse fitting of bilogarithmic model in order to predict corrosion for very low carbon steel substrates in rural and urban-industrial atmospheres in Uruguay. Results for parameters A and n of the bilogarithmic model are reported here. For this purpose, all repeated values were used instead of using average values as usual. Modelling is carried out using experimental data corresponding to steel substrates under the same initial meteorological conditions (in fact, they are put in the rack at the same time). Results of correlation coefficient are compared with the lack of it tested at two different signification levels ($\alpha=0.01$ and $\alpha=0.05$). Unexpected differences between them are explained and finally, it is possible to conclude, at least in the studied atmospheres, that the bilogarithmic model does not fit properly the experimental data.

Keywords Atmospheric corrosion. Bilogarithmic law. Correlation coefficient. Lack of fit. Statistical analysis.

1. INTRODUCCIÓN

Los modelos para predecir el daño por corrosión de los metales en la atmósfera son de gran utilidad. En el plano industrial, sirven para conocer la durabilidad de las estructuras metálicas permitiendo determinar los costos económicos asociados a la degradación de los materiales. En el plano académico, son útiles para conocer el efecto de las variables ambientales y de contaminación en la cinética del proceso corrosivo, etc.

Las predicciones de corrosión atmosférica para períodos largos de tiempo se basan, generalmente, en la aplicación de la función potencial^[1-5]. Se observa que las curvas de corrosión en función del tiempo siguen una ley potencial del tipo:

$$C = A \cdot t^n \quad (1),$$

referida en la bibliografía especializada como ley doble logarítmica, cuando se expresa en la forma:

(*) Trabajo recibido el día 12 de Noviembre de 2002 y aceptado en su forma final el día 11 de abril de 2003.

(*) Facultad de ingeniería. Universidad de la República Oriental del Uruguay.

(**) Facultad de Química. Universidad de la República Oriental del Uruguay.

$$\log (C)=\log (A)+n \log (t) \quad (2),$$

donde C, es la corrosión al cabo de t años de exposición, A, es el valor de la corrosión al cabo del primer año de exposición y n, es una variable que tiene que ver con el metal, la atmósfera y las condiciones de exposición y que, normalmente, es menor que 1 debido al papel protector que pueden jugar los productos de corrosión formados.

Será necesario, entonces, determinar n y A para poder predecir la corrosión al cabo de t años. Adicionalmente, existen referencias bibliográficas que relacionan n con variables medioambientales. Entre ellas, se citan los estudios de Bragard y Bonnarens, en el año 1982 [4], quienes relacionan en su trabajo, para sustratos de acero estructurales y aceros patinables, el valor de n con:

- el tiempo durante el cual la humedad relativa excede el 80% (TDH)
- el valor de corrosión al cabo del primer año de exposición, A.

Las relaciones de mejor ajuste responden a una relación del tipo:

$$n = \alpha - \beta A + \gamma TDH \quad (3),$$

donde, α , β y γ son constantes.

En la bibliografía se recoge una metodología de trabajo que sugiere la validación de los modelos lineales a través del coeficiente de correlación (R). Específicamente, en el tema de la validación del modelo doble logarítmico aplicado al proceso corrosivo, los valores del coeficiente de correlación (calculados a partir de los valores promedios de las probetas de cada serie experimental), sugieren la adopción de este modelo para la estimación de la corrosión para largos períodos.

En este trabajo, se plantea una metodología de validación diferente basada en la aplicación de un test estadístico apropiado (Test de L.O.F.) [6]. Dicho test emplea el total de los valores experimentales individuales en lugar de los valores promediados. El mismo, requiere de la existencia de réplicas en,

al menos, uno de los puntos a efectos de estimar la dispersión inherente a los datos experimentales, lo que se conoce como error puro (P.E.). Dicho error puro se compara con el error de falta de ajuste (*lack of fit*) debido al modelo, denominado en forma abreviada L.O.F. Para asegurar la aplicabilidad del test es necesario trabajar con réplicas verdaderas y verificar que los residuos cumplan las hipótesis de independencia e idéntica distribución, debiendo ser, esta última, normal de media cero y varianzas homogéneas. En relación al primer punto (réplicas verdaderas), se consideraron los valores de corrosión al cabo de un año de exposición, asociados únicamente a la primera serie experimental de un año y no para el promedio o para el total de los valores correspondientes a todas las series cuyo tiempo de exposición fue de un año. El segundo punto será tratado en la sección 3, "Tratamiento Estadístico", en la que se hará un análisis completo de los residuos.

Se contrastan los resultados obtenidos con los datos experimentales correspondientes a sustratos féreos en intemperies rurales y urbano industriales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Cuerpos de prueba

Se exponen láminas de acero de muy bajo contenido en carbono (acero extradulce), en las atmósferas de estudio ensayadas (rurales y urbano industriales).

La composición química de las probetas se corresponde con la información detallada en la tabla I.

Se sigue el método normalizado ASTM E-350 [7] para la determinación de carbono y azufre en aceros.

Para la cuantificación de los demás elementos se recurre al método normalizado por espectrometría de rayos X, utilizando un espectrómetro de rayos X Philips PW 1410, secuencial, dispersivo en longitud de onda, equipado con tubo de rayos X de cromo.

Las dimensiones de los cuerpos de prueba se especifican por el grupo MICAT (Mapa

Tabla I. Composición química de los cuerpos de prueba ensayados

Table I. Chemical composition of steel substrates

Elemento	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	As
Composición (% en peso)	0,05	0,37	0,07	0,011	0,01	0,012	0,012	0,021	0,020	0,01

Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica)^[8 y 9] en (150.100.10)mm.

2.2. Condiciones de exposición de las probetas

Se emplean bastidores para ensayos de larga duración, aplicados al estudio de la corrosión atmosférica, de acuerdo a las especificaciones contenidas en la norma ISO/DIS 8565^[10] correspondientes a las estaciones de ensayo del proyecto MICAT^[8] de Prado, Melo y Trinidad.

Se fija el ángulo de inclinación del panel frontal, donde se ubican los cuerpos de prueba a 45 °, enfrenteado al norte.

En la tabla II se presenta la información correspondiente a las estaciones de ensayo.

Todas las estaciones se sitúan en áreas clasificadas como Templadas Húmedas sin Estación Seca, de acuerdo a la escala Köppen.

2.3. Codificación y preparación previa de los cuerpos de prueba

Para poder identificar las probetas expuestas al ambiente, se marcaron siguiendo ciertas codificaciones especiales, según se detalla en el documento MICAT A-22^[11].

Los cuerpos de prueba, debido a su manipulación, suelen presentar productos de oxidación, gra-

sas, aceites y diversas suciedades. Por tanto, se aconseja una limpieza de las probetas previa exposición a la atmósfera. Existen diferentes métodos de preparación, en función del metal que se trate. Para el acero ensayado, una vez identificados los cuerpos de prueba y previo a su montaje en los bastidores de ensayo, se procede a la limpieza y decapado químico.

Se utiliza tricloroetileno para el desengrase, seguido en cada caso del siguiente proceso de decapado químico: inmersión, durante cinco minutos, en baño de ácido clorhídrico (17 % aprox.), con 2g de urotropina (hexameten-tetramino), lavado con agua abundante, neutralizado con solución de carbonato sódico saturado, lavado con agua abundante, inmersión posterior en etanol 98 % y secado con aire.

Una vez limpios, decapados químicamente y secos, se procede a pesar los cuerpos de prueba en una balanza analítica de precisión (décima de miligramo); marca Mettler AE200, 205g / 0,1mg.

2.4. Cronograma de exposición y retirada de los cuerpos de prueba

El cronograma de exposición y retiro de los cuerpos de prueba cuyos valores de corrosión se emplean en la modelación se reportan en el documento MICAT A-22^[11]. El mismo incluye: cuatro series de un año, una serie de dos años, una serie de tres años y una última serie de cuatro años. Cada serie está formada por un grupo de cuatro probetas. Inicialmente, en cada estación se expusieron cuatro series, denominadas serie 11, 21, 31 y 41. La serie 11 fue retirada al cabo de un año de exposición y reemplazada por una nueva serie de un año llamada serie 12. La serie 21, se retiró al cabo de dos años, junto a la serie 12 y esta última fue reemplazada por la serie 13. Siguiendo la misma rutina, la serie 31 se retiró al cabo de tres años y la serie 13 fue reemplazada al mismo tiempo por la serie 14. El cronograma de exposición y retirada se ilustra en la figura 1.

2.5. Determinación de la velocidad de corrosión-método gravimétrico

Existen muchos métodos para medir la velocidad de corrosión, entre los cuales el más directo y quizás más confiable es la medición de la pérdida de masa del metal por corrosión después de un periodo de exposición

Finalizado cada ciclo de exposición, se remueve la serie correspondiente sobre la cual se determina

Tabla II. Parámetros meteorológicos y coordenadas geográficas de las estaciones de ensayo

Table II. Climatological parameters and geographical coordinates of the test sites

Parámetros	Estaciones		
	Trinidad	Prado	Melo
Tm ⁽¹⁾ (°C)	10,5	10,9	11,1
TM ⁽²⁾ (°C)	24,3	23,0	23,2
T ⁽³⁾ (°C)	16,9	16,7	17,0
Pm ⁽⁴⁾ (mm/mes)	85,8	81,1	79,3
PM ⁽⁵⁾ (mm/mes)	121,6	115,3	121,1
P ⁽⁶⁾ (mm/año)	1.201,2	1.088,9	1.138,1
Latitud	33° 32 02 S	34° 51 07 S	32° 10 00 S
Longitud	56° 55 00 W	56° 12 04 W	54° 11 06 W
Elevación (m SNM) ⁽⁷⁾	119,9	16,3	100,4

(1): temperatura media del mes más frío, (2): temperatura media del mes más cálido, (3): temperatura media anual, (4): precipitación mensual mínima, (5): precipitación mensual máxima, (6): precipitación media anual, (7):SNM: sobre el nivel del mar.

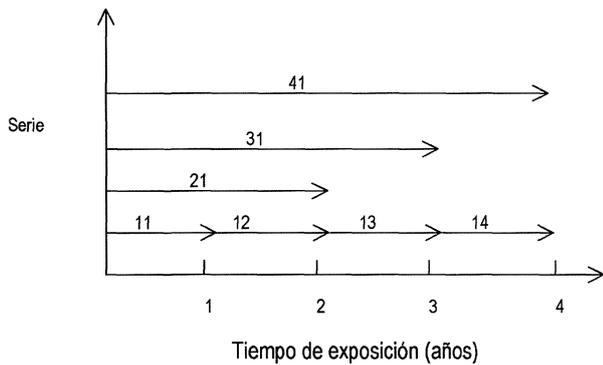


Figura 1. Cronograma de exposición y retirada correspondiente a las series comunes.

Figure 1. Time schedule of steel substrates exposition.

la velocidad media de corrosión, por la técnica de pérdida de masa; se procede, en cada caso, por triplicado, según norma ISO 9226 [12]. La cuarta probeta de cada serie se reserva para la realización de estudio de superficie.

El cálculo de la velocidad de corrosión por pérdida de masa se realiza de acuerdo a lo estipulado en la norma ISO 9226 [12], donde la velocidad de corrosión expresada en gramos por metro cuadrado por año está dada por la siguiente ecuación:

$$vel_{CORR} = \frac{\Delta m}{a \cdot t} \quad (4)$$

siendo Δm la pérdida de masa en gramos, a , es el área expuesta en metros cuadrados y t , el tiempo de exposición del espécimen en años.

Según la misma norma también se puede expresar la velocidad de corrosión en micrómetros por año; para ello define la siguiente ecuación:

$$vel_{CORR} = \frac{\Delta m}{a \cdot r \cdot t} \quad (5)$$

donde ρ , es la densidad del metal, en gramos por centímetro cúbico. Para el caso de sustratos de hierro, $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$.

El período de exposición correspondiente a cada estación fue:

- Trinidad: 6/11/91 al 23/11/95
- Prado: 1/11/91 al 4/11/95
- Melo: 12/10/91 al 17/10/95

En la tabla III, se presenta la base de datos sobre la cual se realizó el tratamiento estadístico. Cabe señalar que este conjunto de datos experimen-

Tabla III. Valores experimentales de corrosión empleados en el tratamiento estadístico

Table III. Experimental corrosion values employed in the statistical analysis

Corrosión (mm)			Tiempo de exposición (meses)
Melo	Trinidad	Prado	
13,94	8,27	37,93	12 (serie 11)
13,29	8,24	37,69	12 (serie 11)
14,91	8,18	37,19	12 (serie 11)
21,36	12,90	50,16	24
21,52	12,96	49,02	24
21,42	12,89	48,88	24
27,57	18,78	62,67	36
27,63	18,96	61,86	36
27,18	18,72	61,23	36
30,18	20,32	69,60	48
30,19	20,64	69,80	48
29,40	20,84	67,68	48

tales se originó a partir de los estudios de investigación del Proyecto MICAT (Mapa Iberoamericana de Corrosividad Atmosférica) en Uruguay [13].

3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

3.1. Coeficiente de correlación vs Test L.O.F.

Cómo se sabe, el coeficiente de correlación, R , es:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (6),$$

donde los x_i son los valores de la variable independiente, los y_i son los de la variable dependiente y \bar{x} y \bar{y} son los promedios respectivos.

Geoméricamente, esto es igual al coseno del ángulo que forman los vectores $u = (x_1 - \bar{x}, x_2 - \bar{x}, \dots, x_n - \bar{x})$, $v = (y_1 - \bar{y}, y_2 - \bar{y}, \dots, y_n - \bar{y})$.

Si todos los puntos están perfectamente alineados, estos dos vectores son colineales y, en ese caso, R , sería ± 1 [14]. Por continuidad de las funciones involucradas, si los puntos están "casi" alineados, el valor absoluto de R será próximo a la unidad. Esto proporciona un criterio geométrico que, combinado con la idea de continuidad, permitiría establecer un criterio analítico de la

cercanía de los puntos al modelo propuesto, pero no aportaría ningún criterio estadístico. En efecto, este método no proporciona un intervalo de confianza, ni tampoco un test de hipótesis, que permita comprobar el ajuste o no de un modelo. Esto último, podría hacerse con el test de LOF, ya mencionado anteriormente.

Intuitivamente, dicho test compara las dispersiones propias de los datos (para esto es necesario disponer de réplicas verdaderas) con la dispersión de los datos promediados con respecto a los valores que el modelo predice. Formalmente, la primera de estas dos dispersiones se determina con lo que se llama el Cuadrado Medio de Error Puro (CM_{pe}), mientras que la segunda dispersión se calcula con el Cuadrado Medio de Falta de Ajuste (CM_{LOF}). El cociente de los dos cuadrados medios mencionados proporciona un estadístico F_{LOF} que se compara contra un valor crítico que se obtiene de la tabla F de Fisher^[15].

De todo lo anterior surge claramente que el empleo de los valores promedios no permite estimar el error puro, pero más allá de la dificultad técnica hay un hecho conceptual y es que no podemos decir que un modelo ajusta o no sin comparar su eventual falta de ajuste contra los errores propios del método. Por ejemplo, si el error puro fuera muy grande, prácticamente cualquier modelo ajustaría independientemente del valor del coeficiente de correlación.

El análisis de las distribuciones residuales resulta fundamental al momento de validar el modelo estudiado cuando se utiliza el test de LOF. En efecto, prácticamente, todos los tests y métodos estadísticos parten de ciertas hipótesis sobre los residuos. En general, estos deben ser independientes e idénticamente distribuidos, con distribución normal, de media cero y varianza σ^2 . Por todo lo anterior, resulta imprescindible, en la medida que el tamaño muestral lo permita, verificar la idoneidad del método seleccionado. Esto, a su vez, implica comprobar normalidad, constatar que no se produzcan rachas (es decir, incumplimiento de la hipótesis de independencia o falta de aleatoriedad en el proceso) y estudiar eventuales desviaciones en la posición (media no nula) y en la dispersión (varianzas no homogéneas)^[16].

Con respecto a lo anterior, cabe mencionar que la no-homogeneidad de las varianzas resulta un problema más grave que la situación correspondiente a un valor de la media diferente de cero. Esto, se debe a que el análisis de varianza trabaja, esencialmente, con estimaciones de las dispersiones y la posición en sí, no es relevante.

En cuanto a los problemas de falta de normalidad, estos, pueden ser de distinto tipo: asimetría en la distribución, descentrado, valores inusitados o varias de estas situaciones, simultáneamente. En general, las pruebas de hipótesis basadas en cocientes de cuadrados medios (como la prueba F se utiliza en el test de LOF), son bastante robustas frente a estos inconvenientes, obviamente, a excepción de los valores inusitados (*outliers*), que deben ser estudiados individualmente para detectar posibles errores sistemáticos. Usualmente, las desviaciones de la normalidad hacen que, tanto el nivel de significación verdadero como la potencia, difieran ligeramente de los valores que se especifican, siendo, generalmente, la potencia menor.

En referencia a los valores inusitados cabe recordar que, entre la media menos dos desvíos estándar y la media más dos desvíos estándar, deberían encontrarse, aproximadamente, el 95 % de los residuos y, si se amplía a más/menos tres desvíos estándar, prácticamente, todos los residuos deberían estar incluidos. Por lo tanto, cualquier residuo que no pertenezca al mencionado intervalo, deberá ser considerado como un *outlier* y analizarse separadamente.

Teniendo en cuenta que los estudios de cinética se realizaron empleando tres réplicas por cada serie experimental, no tendría sentido realizar una comprobación de normalidad en cada serie de, sólo, tres datos. En lugar de esto se analizó la normalidad del total de los residuos (resultando un tamaño muestral igual a doce).

Por otra parte, desviaciones moderadas de la normalidad no tienen mucha importancia en las pruebas basadas en el análisis de varianza. Como señalan algunos autores^[16], el análisis de varianza es robusto ante la suposición de normalidad dado que la prueba F se ve muy poco afectada.

Por el mismo motivo (el pequeño número de réplicas), no se comprobó la hipótesis de homogeneidad de varianzas. Cabe destacar que, la falta de homogeneidad de varianzas, si las mismas no siguen un patrón definido, tampoco sería un problema grave. En cambio, una varianza que aumenta o disminuye progresivamente constituye un problema potencial serio.

Dado que sólo se cuenta con tres réplicas, cantidad que resulta insuficiente para la aplicación de tests estadísticos (identificación de *fáctas*, correlación de rangos, homogeneidad de varianzas, etc.) se opta por una inspección gráfica de los residuos en función del valor estimado^[16].

En función de lo anterior, se concentrará la atención en los dos aspectos fundamentales para la

aplicación de las distintas pruebas de hipótesis, a saber:

- Existencia de rachas en los residuos: eventual indicio de que la suposición de independencia de los mismos ha sido violada.
- Residuos inusitados (*outliers*).

Sobre la posibilidad de que no se verifiquen las hipótesis de normalidad de residuos, cabe señalar que, si bien existen otras técnicas de contraste no paramétricas, la aplicabilidad de las mismas estaría limitada por la poca cantidad de datos experimentales disponibles. En efecto, la mayoría de las pruebas no paramétricas^[17] se basan en resultados asintóticos (como el Teorema del Límite Central), por lo que requieren un elevado tamaño muestral para llevarlos a cabo correctamente.

4. RESULTADOS

Los resultados alcanzados se muestran en las tablas IV-VIII y en las figuras 2a-4b.

4.1. Análisis de residuos

4.1.1. Existencia de rachas

Debido a la poca cantidad de datos disponibles para la realización de tests estadísticos para identificación de rachas y/o correlación de rangos, se opta por una inspección gráfica de los residuos, en función del valor estimado^[16]

En las representaciones gráficas de las figuras 5-7 no se presentan tendencias en formas de embudo, indicio de que se viole la suposición de varianza constante. No existe razón alguna para suponer que no se cumple la suposición de independencia.

Tabla IV. Parámetros del modelo doble logarítmico resultante del empleo de los valores experimentales de la totalidad de las réplicas

Table IV. Bilogarithmic model parameters resulting from repeated experiences

Parámetros del modelo	Estación		
	Prado	Melo	Trinidad
A	12,29	3,53	1,48
n	0,45	0,56	0,69
R	0,9961	0,9915	0,9931

Tabla V. Cuadro de ANVA correspondiente a la estación Melo

Table V. ANOVA chart corresponding to Melo test site

	Grados de libertad	Suma de cuadrados
Modelo de regresión	2	116,673
Error	P.E	0,007616919
	L.O.F	0,010383081
Total	12	116,691

$$CM_{PE} = 0,000952$$

$$CM_{LOF} = 0,005192$$

$$F_{LOF} = 5,45264133$$

Tabla VI. Cuadro de ANVA correspondiente a la estación Trinidad

Table VI. ANOVA chart corresponding to Trinidad test site

	Grados de libertad	Suma de cuadrados
Modelo de regresión	2	86,2447
Error	P.E	0,000488221
	L.O.F	0,021111779
Total	12	86,2663

$$CM_{PE} = 6,1 \cdot 10^{-5}$$

$$CM_{LOF} = 0,010556$$

$$F_{LOF} = 172,968921$$

Tabla VII. Cuadro de ANVA correspondiente a la estación Prado

Table VII. ANOVA chart corresponding to Prado test site

	Grados de libertad	Suma de cuadrados
Modelo de regresión	2	189,925
Error	P.E	0,001205378
	L.O.F	0,003794622
Total	12	189,93

$$CM_{PE} = 0,000151$$

$$CM_{LOF} = 0,001897$$

$$F_{LOF} = 12,5922992$$

4.1.2. Análisis de normalidad

En la tabla IX se presentan los “valores p”, correspondientes a las pruebas de Kolmogorov- Smirnov,

Tabla VIII. Datos estadísticos del Test de Falta de Ajuste y valores críticos tabulados para niveles de significación 0,05 y 0,01

Table VIII. F ratio and critical values for L.O.F test ($\alpha = 0.05$ and $\alpha = 0.01$)

	Estación		
	Prado	Melo	Trinidad
F_{LOF}	12,59	5,45	172,97
$F_{0,95} = 4,46$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$F_{0,99} = 8,65$	No ajusta	Ajusta	No ajusta

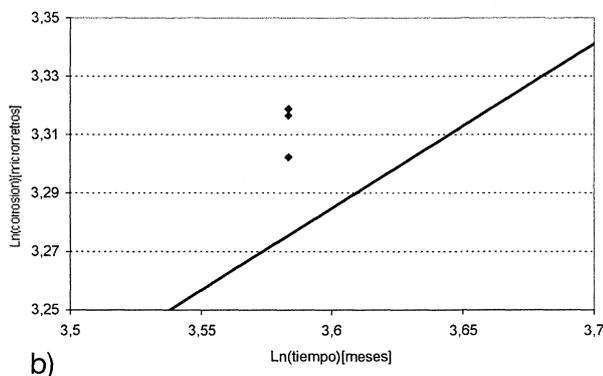
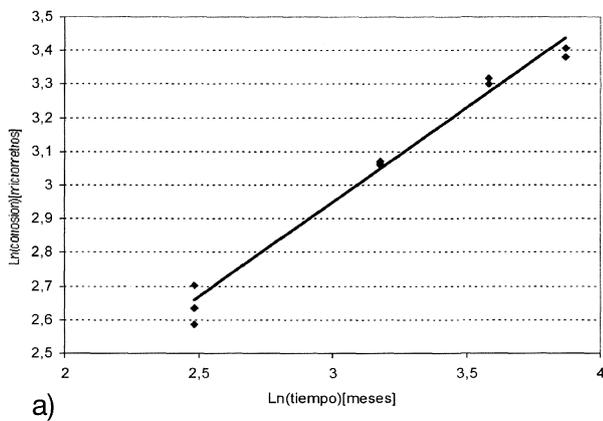


Figura 2. a) Representación gráfica del modelo doble logarítmico para la estación Melo. b) Modelo bilogarítmico. Ampliación en el dato experimental correspondiente a tres años de exposición en la estación de Melo.

Figure 2. a) Bilogarithmic model plot. Melo test site. b) Bilogarithmic model. Zoom in experimental data corresponding to a exposure time of three years in Melo test site.

Lilliefors y Shapiro-Wilk para Prado, Melo y Trinidad, a partir de la totalidad de los datos experimentales de cada estación.

En función de los valores obtenidos se concluye que los residuos se ajustan a una distribución nor-

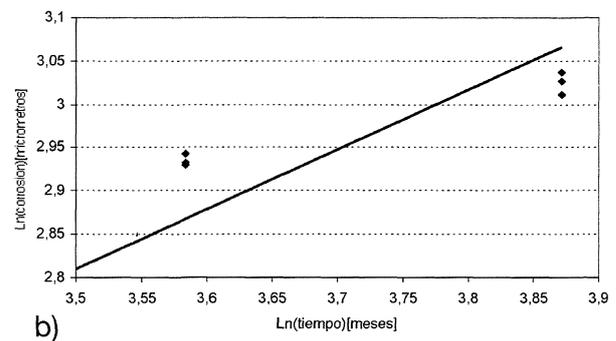
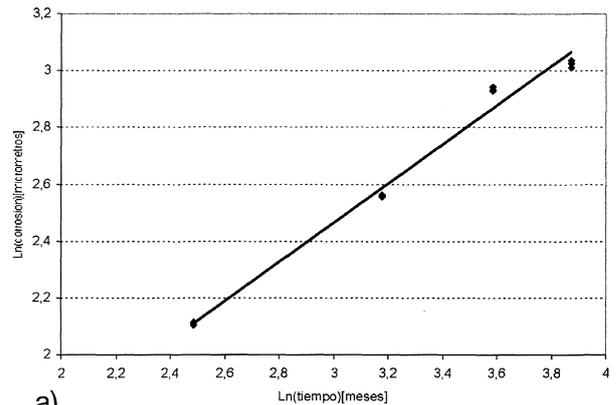


Figura 3. a) Representación gráfica del modelo doble logarítmico para la estación Trinidad. b) Modelo bilogarítmico. Ampliación en los datos experimentales correspondientes a tres y cuatro años de exposición en la estación de Trinidad.

Figure 3. a) Bilogarithmic model plot. Trinidad test site. b) Bilogarithmic model. Zoom in experimental data corresponding to a exposure time of three and four years in Trinidad test site.

mal. Cabe señalar que esto no garantiza la normalidad de los residuos de cada serie

4.1.3. Valores inusitados

No se presentan valores que no estén comprendidos en el intervalo centrado en el promedio y amplitud seis desvíos estándar ($\bar{x} \pm 3 \cdot s$) por lo que se descarta la presencia de valores que potencialmente puedan considerarse *outliers*.

5. CONCLUSIONES

En experimentos en los que resulta posible realizar un diseño con réplicas, el test de LOF proporciona un método idóneo para la validación estadística de modelos lineales ya que considera las dos fuentes de variación que se presentan en estos casos: error puro y falta de ajuste. En cambio, el coeficiente de correlación no resulta adecuado a tales efectos, lo que queda en evidencia en los ejemplos aquí

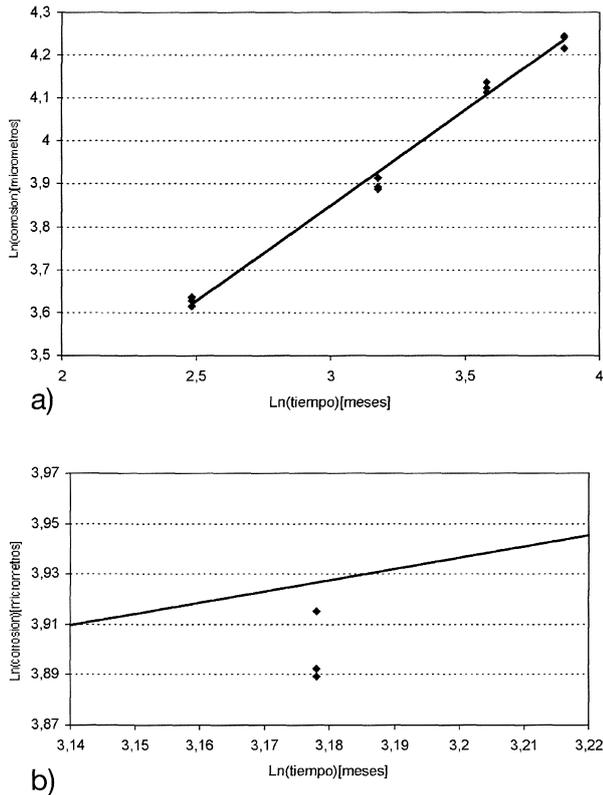


Figura 4. a) Representación gráfica del modelo doble logarítmico para la estación Prado. b) Modelo bilogarítmico. Ampliación en el dato experimental correspondiente a dos años de exposición en la estación de Prado.

Figure 4. a) Bilogarithmic model plot. Prado test site. b) Bilogarithmic model. Zoom in experimental data corresponding to a exposure time of two years in Prado test site.

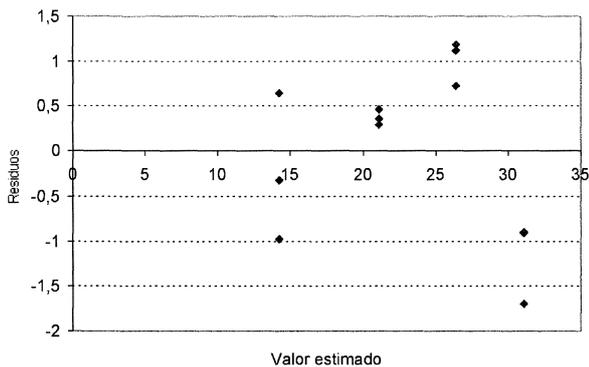


Figura 5. Análisis de residuos correspondientes a la Estación Melo.

Figure 5. Residual Análisis in Melo test site.

presentados. En tal sentido, cabe mencionar, que el modelo para el cual el ajuste resultó aceptable (a un nivel de significación del 1 %) presentó un coeficiente de correlación menor que otros que fueron rechazados.

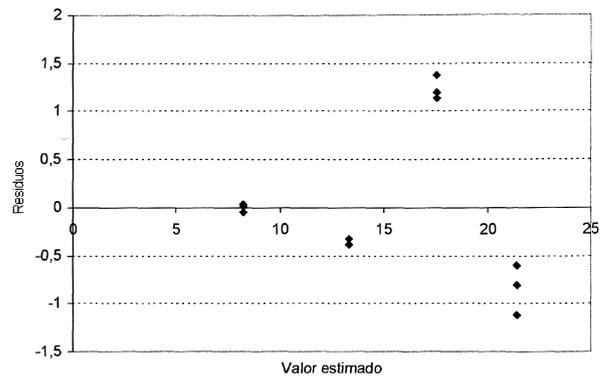


Figura 6. Análisis de residuos correspondientes a la Estación Trinidad.

Figure 6. Residual Análisis in Trinidad test site.

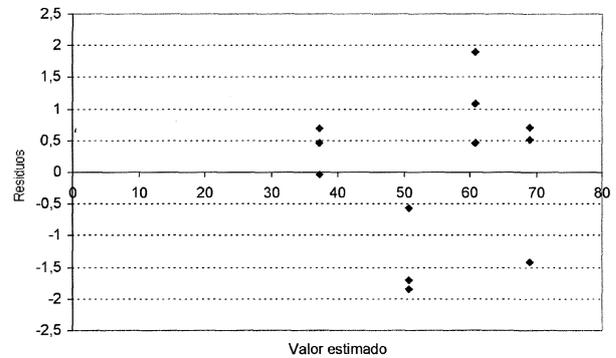


Figura 7. Análisis de residuos correspondientes a la Estación Prado.

Figure 7. Residual Análisis in Prado test site.

Tabla IX. Valores p correspondientes a las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors y Shapiro-Wilk para Prado, Melo y Trinidad

Table IX. p-values corresponding to Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Shapiro-Wilk statistical tests of normality at Melo, Prado and Trinidad

	Kolmogorov- Smirnov	Lilliefors	Shapir-Wilk
Melo	p>0,20	p<0,20	p<0,31
Prado	p>0,20	p<0,10	p<0,30
Trinidad	p>0,20	p<0,10	p<0,13

Solamente, en aquellos casos en que no es posible obtener réplicas (por el tipo de experimento que se realiza) sería aceptable utilizar el criterio del coeficiente de correlación, pero teniendo en cuenta que más que un criterio estadístico se trata de un resultado algebraico combinado con un argumento analítico.

Cabe acotar que, en la serie correspondiente a la estación de Melo con un tiempo de exposición de 12 meses, la dispersión propia de los datos fue notoriamente superior a la manifestada en las demás estaciones y para todos los tiempos de exposición estudiados. Este hecho justificó el elevado valor de CM_{PE} que, posteriormente, condujo a un cociente F_{LOF} que permitió la validación del modelo, al 99 %. Sin embargo, al trabajar con el nivel de significación habitual del 5 %, el modelo doble logarítmico no ajustó a los datos. En otras palabras, el ajuste de este único caso resultó circunstancial ya que dependía de tomar un nivel de significación muy conservador y del hecho de haber obtenido una dispersión muy alta en uno de los puntos. Obviamente, todos estos detalles no son considerados si se trabaja únicamente basándose en el criterio de los coeficientes de correlación.

Resulta importante concluir que el modelo bi-logarítmico no describe aceptablemente el fenómeno de corrosión, al menos en las atmósferas aquí analizadas. Este hecho se puede visualizar en las ampliaciones correspondientes a las figuras 2b-4b, donde el error puro es significativamente menor que el error de ajuste del modelo. Esto último sugiere la utilización de otros tipos de modelos, entre ellos los modelos no paramétricos. Como ejemplo, se señala la predicción del fenómeno corrosivo mediante el empleo de la metodología de redes neuronales artificiales^[18].

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Dr. Ing. Carlos López sus valiosos aportes en las discusiones acerca de los contenidos de este trabajo y a la Ing. Susana Rivero, como responsable del proyecto MICAT Uruguay, origen de los valores experimentales analizados.

REFERENCIAS

- [1] S. FELIU, M. MORCILLO y S. FELIU JR., *Corros. Sci.* 3 (1993) 403-414.
- [2] V. KUCERA, S. HAAGENRUD, L. ATTERAAS y J. GULLMAN, in *Degradation of metals in the atmosphere*, ASTM STP 965, S. W. Dean, T. S. Lee (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1988, pp. 264-281.
- [3] S. FELIU y M. MORCILLO, *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Ed. Bellaterra, Barcelona, 1982, pp. 77-139.
- [4] A. BRAGARD y H. BONNARENS, in *Atmospheric corrosion of metals*, ASTM STP 767, S.W. Dean, E. Rhea (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1982, pp. 339-358.
- [5] L. ESPADA, P. MERINO, A. SÁNCHEZ y A. M. GONZÁLEZ, *Rev. Metal. Madrid* 25 (1989) 5-16.
- [6] N.R. DRAPER y H. SMITH, *Applied Regression Analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1981, pp. 33-40.
- [7] ASTM E-350, *Standard test methods for chemical analysis of carbon steel, low - alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron and wrought iron*, 1995.
- [8] S. RIVERO, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, UDELAR, 1996.
- [9] M. MORCILLO, in *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, W.W. Kirk, H. H. Lawson (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1995, pp. 257-275.
- [10] INTERNATIONAL STANDARD ISO 8565, *Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing - General requirements for field tests*, 1992, pp. 1-6.
- [11] DOCUMENTO MICAT A-22, *Cálculo de la velocidad de corrosión atmosférica por la técnica de pérdida de masa*, CENIM, 1990, pp. 1-13.
- [12] INTERNATIONAL STANDARD ISO 9226, *Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity*, 1992, pp. 1-5.
- [13] M. MORCILLO, in *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, W.W. Kirk, H. H. Lawson (Eds.), ASTM, Philadelphia, 1995, pp. 257-275.
- [14] V. MARTÍNEZ LUACES, *Estadística Aplicada a la Ingeniería Ambiental*, IMFIA-Fac. de Ingeniería, Montevideo, Uruguay, 1999, Cap. 9.
- [15] E. PEARSON y O. HARTLEY, *Biométrica Tables for Statisticians* 2, 1972, p.178.
- [16] D.C. MONTGOMERY, *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial Iberoamericana S.A de C.V, México D.F., 1996, pp. 85-98.
- [17] W. MENDENHALL, D. WACKERLY y R. SCHEAFFER, *Estadística Matemática con Aplicaciones*, Grupo Ed. Iberoamericana S.A, C.V, México D.F., 1994, p. 772.
- [18] V. DÍAZ, C. LÓPEZ Y S. RIVERO, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Ext. 2003. 188-193