

## Tratamiento de datos experimentales de la técnica de ruido electroquímico mediante las transformadas de ondelettes.

J. Fiora<sup>(i)</sup>, C.R. Valentini<sup>(ii)</sup>

<sup>(i)</sup> INTI Energía, <sup>(ii)</sup> INTI Procesos Superficiales  
cvalenti@inti.gov.ar

### **OBJETIVO**

Determinar los procesos de corrosión controlantes de la velocidad de corrosión aplicando la transformada de Haar a dos sistemas metal / medio, estudiados con la técnica de ruido electroquímico (TRE).

### **DESCRIPCIÓN**

#### **Introducción**

La técnica de ruido electroquímico (TRE) es una técnica no destructiva que se utiliza para monitorear procesos de corrosión de metales y colabora en el estudio de los mecanismos de corrosión. A diferencia de otras técnicas electroquímicas, no requiere de una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión. Es una técnica que se complementa y/o compite con otras técnicas electroquímicas, como la de polarización lineal y espectroscopía de impedancia faradaica, existiendo en bibliografía numerosos trabajos, relacionados con este tema <sup>(1,2)</sup>.

El tratamiento de datos de la TRE, se realiza en el dominio temporal y en el de las frecuencias. En el dominio temporal se obtienen parámetros que monitorean la corrosión, como la resistencia de ruido electroquímico  $R_n$ , que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Las señales de ruido electroquímico pueden contener señales estacionarias y no estacionarias. Para el estudio de señales estacionarias en el dominio de las frecuencias, se emplea la transformada de Fourier, que permite discriminar las frecuencias a las cuales se producen los distintos procesos de corrosión, pero no revela información respecto al tiempo en que se producen dichos procesos. La técnica de las transformadas ondelettes, wavelets u onditas permiten realizar un estudio simultáneo frecuencia-tiempo de las señales de ruido electroquímico, sin necesidad de imponer restricciones de si se trata de funciones estacionarias o no estacionarias.

En el presente trabajo se desarrolló en forma preliminar un software que permite calcular la transformada de Haar (una de las formas de las transformadas ondelettes). La descripción de la forma de cálculo de dicha transformada, se encuentra fuera del alcance del presente trabajo.

Esta transformada describe la señal de ruido a varias escalas de tiempo o resoluciones denominadas "cristales". Cada cristal representa un rango de frecuencia.

Diferentes escalas de tiempo (cristales) de las señales de corriente y potencial de ruido electroquímico, se atribuyen a los distintos procesos de corrosión.

En bibliografía, se determinó experimentalmente, que un nivel de 8 cristales, de (1 a 8) es suficiente, para describir toda la información mecanística de los procesos de corrosión. De esta forma los cristales se dividen en procesos con control por activación (1 a 3), control mixto (3 a 6) y control por difusión (6 a 8).

En este trabajo se grafican los porcentajes de la densidad de potencia espectral de corriente de ruido electroquímico (% psd I), también denominados gráficos de distribución de energía<sup>(3)</sup>.

, para dos sistemas metal / medio, que representan la energía relativa con que contribuye cada cristal a la señal total de ruido electroquímico.

De estos gráficos se obtiene la información cinética de los procesos fisicoquímicos: la escala de tiempo (cristales) con la máxima energía relativa en el gráfico de distribución de energía corresponde al proceso de corrosión controlante, y sus cambios muestran el comportamiento del proceso de corrosión controlante de la velocidad de corrosión <sup>(4)</sup>.

### **Parte Experimental**

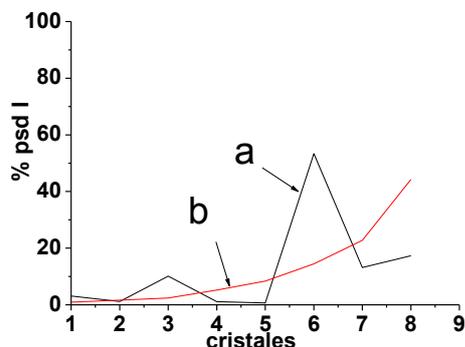
**Preparación de probetas:** Se utilizaron sustratos de chapas de acero SAE 1010 de 100 mm x 70 mm y 0,8 mm de espesor, los cuales: 1) se pulieron hasta esmeril 600 y se limpiaron sucesivamente con agua, alcohol etílico y acetona y se ensayaron en dos electrolitos diferentes: buffer borato pH 9,2 y cloruro férrico 10% p/p respectivamente. 2) Un segundo lote de probetas de acero SAE 1010 se recubrió con un electrodeposición de cinc en un baño ácido de base amonio. El espesor de recubrimiento promedio de cinc sobre hierro para las probetas era de  $5 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Estas probetas se ensayaron en tres electrolitos a) buffer borato pH 9,2, b) buffer borato pH 9,2 + 5% p/p NaCl y c) 5% p/p NaCl.

**Equipamiento utilizado:** Para las experiencias de ruido electroquímico, se utilizó un potencióstato Marca Gamry, Modelo reference 600, acoplado a un software de ruido electroquímico Modelo "ESA 400". Se utilizó una celda electroquímica tradicional de acrílico de tres electrodos. Como electrodos de trabajo (ET) se emplearon dos electrodos con los tratamientos indicados precedentemente. Entre los dos electrodos se colocó un electrodo de referencia (ER) de plata / cloruro de plata. La superficie expuesta de los electrodos era de 0,32 cm<sup>2</sup>. Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado. Se registra en forma continua y simultánea la corriente de ruido electroquímico entre los dos ET y el potencial de ruido entre uno de los ET y el ER a una frecuencia de 2 Hz, durante un tiempo promedio en este caso de 24 horas. El tratamiento de datos se realizó, mediante la actualización de un software desarrollado por los autores <sup>(5)</sup>.

## RESULTADOS

En las Figuras N° 1 y N° 2 el cristal 1 corresponde a la frecuencia de 1 Hz y el cristal 8 corresponde a la frecuencia de 0,008 Hz. En la Figura N° 1 se observa que la curva a) acero SAE 1010 en buffer borato pH 9,2 el mayor % psd I, se localiza en el rango de cristales entre 6 y 7, que corresponde a procesos controlados por difusión, mientras que la curva b) acero SAE 1010 en Cl<sub>3</sub>Fe 10 %p/p el proceso controlante se localiza alrededor del cristal 8 (control por difusión).

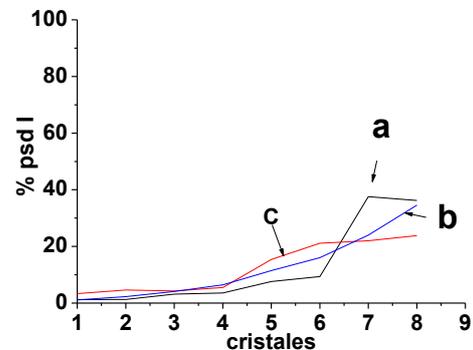
En la figura N° 2 se grafican la curva a) chapa electrocincada en buffer borato pH 9,2 donde el proceso controlante se encuentra en el rango de cristales entre 7 y 8, correspondiente (control por difusión).



**Figura N° 1** a) chapa de acero SAE 1010 en buffer borato pH 9,2; b) Acero SAE 1010 en Cl<sub>3</sub>Fe 10% p/p.

La curva b) chapa de acero electrocincada en buffer borato pH 9,2+ NaCl 5% p/p cuyo proceso controlante se localiza en el cristal 8, correspondiente (control por difusión) y la curva

c) chapa de acero electrocincada en NaCl 5 % p/p el proceso controlante se encuentra en el rango entre los cristales 5 y 8 correspondiente a un control mixto (activación y difusión).



**Figura N° 2** a) chapa electrocincada en buffer borato pH 9,2; b) chapa electrocincada en buffer borato pH 9,2 + NaCl 5% p/p; c) chapa electrocincada en NaCl 5 % p/p.

## CONCLUSIONES

En todos los gráficos de distribución de energía (% psd I) vs cristales obtenidos con la transformada de Haar del acero SAE 1010 y en la chapa electrocincada, los procesos controlantes de la velocidad de corrosión fueron por difusión, salvo en el caso del acero electrocincado en NaCl 5 % p/p que fue mixto. Se profundizará el análisis de las transformadas ondelettes, empleando descomposiciones de otras formas de onditas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J.A. Fiora, A.M. Iglesias, C.R. Valentini Corrosion, vol 64, N° 12 (2009), 891-898.
- (2) J. Fiora, C.R. Valentini, G. Ybarra, Progress in organic coatings, 73 (2012), 173-177.
- (3) A.M. Homborg, T. Tinga, E.P.M. Van Westing, X. Zhang, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, and J.M.C. Mol, Corrosion, vol 70, N°10, pp 971-987.
- (4) A.M. Homborg, T. Tinga, X. Zhang, E.P.M. van Westing, P.J. Oonincx, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, Electrochimica Acta, 70 (2012) 199-209.
- (5) P. Cozza, J. Fiora, C.R. Valentini, G. Ybarra, Procesador de ruido electroquímico Encuentro de primavera 2009" INTI, Buenos Aires, Argentina).