

# TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO MEDIANTE LAS TRANSFORMADAS DE HAAR Y EL MÉTODO ESTADÍSTICO

P. Altamirano<sup>(a)</sup>, J. Fiora<sup>(b)</sup>, H. Perez<sup>(a)</sup>, C. Valentini<sup>(a)</sup>  
<sup>(a)</sup>INTI Procesos Superficiales, <sup>(b)</sup>INTI Energía  
 pabloa@inti.gov.ar

## Introducción

La técnica de ruido electroquímico (TRE) es una evaluación 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 un análisis que se complementa y/o compite con otras técnicas electroquímicas, como la de polarización lineal o la de 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 o el índice de localización, que indica si la corrosión es generalizada o localizada.

Las señales de ruido electroquímico pueden ser estacionarias y no estacionarias. Para el estudio de señales estacionarias en el dominio de las frecuencias, se emplea la transformada de Fourier, un método estadístico 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 para funciones estacionarias o no estacionarias.

En el presente trabajo se utilizó la transformada de Haar, una de las formas de las transformadas *ondelettes*<sup>(3)</sup>. Esta transformada describe la señal de ruido a varias escalas de tiempo o resoluciones denominados "cristales". Diferentes escalas de tiempo de las señales de corriente y potencial de ruido electroquímico, se atribuyen a procesos controlados por difusión, activación o control mixto. En la figura 1 se observa un gráfico de la cinética del proceso vs tiempo (cristales), donde se muestra la información mecanística del proceso de corrosión controlante<sup>(4)</sup>.

## Objetivo

Aplicar la transformada de Haar y el análisis en el dominio temporal (método estadístico) al tratamiento de datos obtenidos con la técnica de ruido electroquímico (TRE).

## Descripción

En este trabajo se evaluaron dos sistemas metal / medio utilizando las diferentes técnicas. Para el tratamiento de datos se utilizaron dos softwares desarrollados por los autores<sup>(5)</sup>. Con uno se determina la transformada de Haar de la corriente de ruido electroquímico, se grafica en función de los cristales y se determina cual es el proceso de corrosión controlante<sup>(4)</sup>. En tanto que con el otro software se determinan en el dominio temporal los parámetros que monitorean la corrosión, como la resistencia de ruido electroquímico y el índice de localización.

Se utilizaron probetas de aluminio serie 1000, las cuales se pulieron hasta esmeril 1000 y se limpiaron sucesivamente con agua, alcohol etílico y acetona. Como medio se utilizaron dos electrolitos diferentes: a) buffer borato pH 9,2 y b) buffer borato pH 9,2 + HCl 10% p/p.



Fuente: A.M. Homborg et al. / Electrochimica Acta 104 (2013) 84-93

Figura 1: Información mecanística de los procesos de corrosión

Para las experiencias de ruido electroquímico, se utilizó un potenciostato Marca Gamry, Modelo reference 600, acoplado a un software de ruido electroquímico Modelo "ESA 410". Se utilizó una celda electroquímica tradicional de acrílico de tres electrodos. Como electrodos de trabajo (ET) se emplearon las probetas de aluminio con la preparación indicada precedentemente. La superficie expuesta de los electrodos fue de 0,32 cm<sup>2</sup>. Entre los dos electrodos se colocó un electrodo de referencia (ER) de plata / cloruro de plata.

Se registró 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 12 horas. Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado.

## Resultados

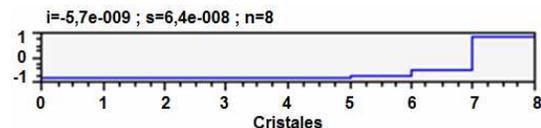


Figura 2a: Aluminio serie 1000 en buffer borato pH 9,2.

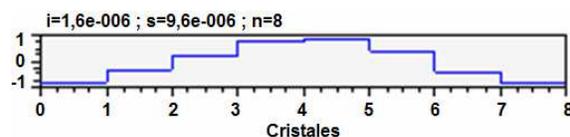


Figura 2b: Aluminio serie 1000 en buffer borato pH 9,2 + HCl 10 % p/p.

En la Figura 2 a) se observa que la transformada de Haar de la corriente de ruido vs cristales alcanza un máximo entre los cristales 7 y 8, correspondiendo a un proceso de corrosión generalizada controlado por difusión. En la Figura 2 b) se observa que la transformada de Haar de corriente de ruido alcanza sus mayores valores entre los cristales 3 y 5, correspondiendo a un proceso de corrosión localizada con control mixto.

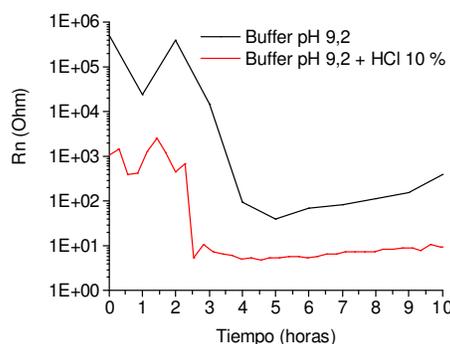


Figura 3: Resistencia de ruido (Rn) vs tiempo.

En la Figura 3 se observa que la Rn para el Al en buffer borato pH 9,2 se encuentra entre 10<sup>5</sup> y 10<sup>2</sup> Ohmios, mientras que al agregar HCl se produce una disminución brusca de la Rn del a menos de 10<sup>1</sup> Ohmios, con lo cual se incrementa la velocidad de corrosión respecto a la experiencia en el buffer solo.

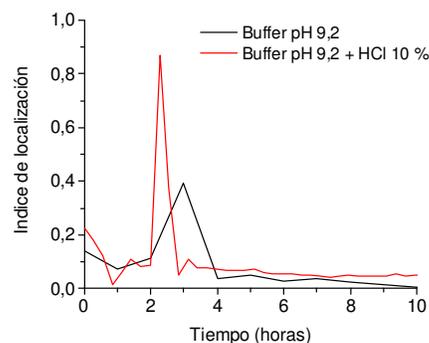


Figura 4: Índice de localización vs tiempo

En la Figura 4 se observa que el índice de localización sube abruptamente con el agregado de HCl. Este salto abrupto podría interpretarse como un ataque localizado y una posterior repasivación.

## Conclusiones

La transformada de Haar permitió distinguir entre procesos de corrosión generalizada y de corrosión localizada.

El análisis por el método estadístico permitió ver en forma cuantitativa que con el agregado de HCl la velocidad de corrosión aumentó en dos órdenes de magnitud. Además mediante el Índice de localización se detectó el cambio en el proceso de corrosión controlante.

## Bibliografía

- (1) Corrosion behavior of chromitized zinc electroplated mild steel, Corrosion (Journal of science and engineering), C.R. Valentini, J.A. Fiora, A.M.Iglesias, Corrosion, vol 64, Nº 12 (2009), 891-898.
- (2) A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl, C.R. Valentini, J. Fiora, G. Ybarra, Progress in organic coatings, 73 (2012), 173-177.
- (3) 12<sup>º</sup> Jornadas Abiertas de Desarrollo, Innovación y Transferencia Tecnológica, (INTI), Buenos Aires, Argentina, (31 agosto-4 setiembre 2015), "Tratamiento de datos experimentales de la técnica de ruido electroquímico mediante las transformadas de ondelettes"., Jorge Fiora, Cristóbal Valentini.
- (4) 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, Nº10, pp 971-987.
- (5) "Procesador de ruido electroquímico", J.Fiora, C.R. Valentini, G. Ybarra y P. Cozza", Encuentro de primavera 2009" INTI, Buenos Aires, Argentina).