

LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUIMICO PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSION

J. M. Malo Tamayo y J. Uruchurtu Chavarín
Instituto de Investigaciones Eléctricas

Introducción

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos mas problemática.

Medición de Ruido Electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultáneamente. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electyrodos nominalmente “*idéntico*”. El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos *idéntico* o de un solo electrodo bajo control potencioestático (Figura 1).

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico (ver Figuras 2 a 4). Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica, o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

Características del Ruido Electroquímico

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de μV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y de nA a μA para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento.

Considérese un sistema de dos electrodos de acero inmersos en una solución de cloruro de sodio. Se mide el ruido en potencial entre un electrodo de acero y un electrodo de referencia de calomel. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiéndolo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos de acero utilizados para medir la corriente efectiva, como un solo electrodo del doble del área de uno de ellos.

Información del Ruido Electroquímico

La Figura 5 presenta el registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo, del acero inmerso en cloruro de sodio que se conocen como *series de potencial/corriente-tiempo* o simplemente *series de tiempo*. Se puede observar que se puede dividir por lo menos en dos partes el comportamiento registrado y presente en las series de tiempo. La primera parte es el comportamiento para período largo que consiste en un decaimiento transitorio o corrimiento de la señal de potencial, a medida que se desarrolla el producto de corrosión o película sobre la superficie la cual suministra una barrera creciente al oxígeno. La segunda parte o característica de la serie de tiempo presenta oscilaciones a una escala de tiempo menor en su estructura. Ciertamente la primera parte contiene información acerca del proceso de corrosión, pero debe tenerse cuidado al utilizar muchos de los métodos de análisis estadísticos que suponen que las propiedades del sistema son constantes en el tiempo, lo cual no es el caso para un comportamiento transitorio.

Las oscilaciones de potencial y corriente para períodos mas cortos de tiempo, son el verdadero ruido electroquímico, pero aún aquí las propiedades del ruido cambiarán con el paso del tiempo cuando la película de productos de corrosión se desarrolle.

En el caso del acero en solución salina no existe una estructura definida en el ruido, ni que procesos físicos lo están produciendo. Mientras la reacción de corrosión en este caso la controla el transporte de oxígeno a la superficie metálica, las causas probables del ruido observado se pueden asociar con fluctuaciones en el transporte de oxígeno. Se puede observar esto, si se rasga la superficie de uno de los electrodos con un instrumento punzante (Figura 5b). Notar que las escalas en la gráfica son muy diferentes que en la Figura 5a, que es por lo que el ruido electroquímico de fondo parece diferente.

Así como se demuestra el posible papel que juega el transporte de oxígeno en la generación de ruido electroquímico, también ejemplifica que es muy sencillo que influencias externas produzcan efectos en la señal de ruido registrada. Esto hace muy difícil separar estos efectos de la señal de ruido electroquímico después de realizada la medida, siendo necesario tener cuidado para evitarlas en la etapa de medición. Si esto no es posible se requiere los métodos de análisis de la señal que se verán mas adelante.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción.

Técnicas de Registro

La técnica analógica de registro continuo mas sencilla es simplemente utilizar un graficador, aunque este enfoque es limitado ya que no es posible el análisis de la señal. Otro enfoque es el de la adquisición discreta de datos muestreados, con la utilización de técnicas digitales. El ancho de banda de la señal está limitada en altas frecuencias por el llamado límite de Nyquist que es la mitad de la frecuencia de muestreo ($f_{\max} = 1 / 2\Delta T$); y en bajas frecuencias por el inverso del tiempo de duración de la serie de tiempo, o sea el inverso del número de muestras multiplicado por el período de muestreo ($f_{\min} = 1 / N\Delta T$). Se puede obtener información redundante en altas frecuencias por el muestreo demasiado rápido (“*aliasing*”), requiriendo la señal un filtrado antes de realizar el muestreo

Se requiere un tratamiento antes de analizar la señal. Este consiste en remover el corrimiento en DC mediante el ajuste de una recta por el método de mínimos cuadrados.

Métodos de Análisis

Series de Tiempo

El método mas simple de análisis y el mas directo, es el examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura.

El ruido electroquímico producido por algunos sistemas puede mostrar una estructura más definida en la serie de tiempo. Por ejemplo, la Figura 6 presenta el ruido electroquímico producido por el acero inmerso en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mas la adición de NaCl . En este caso el acero tiende a formar una capa pasiva debido a la alcalinidad de la solución, pero los cloruros causan rompimiento localizado de la película pasivante, observándose corrosión por picadura. Esto da como resultado, diversos transitorios de potencial y corriente cuando las picaduras se inician, crecen y se repasan, modificando la estructura de las series de tiempo en función del tiempo de inmersión. Debido a la estructura definida de la serie de tiempo y la relación establecida entre las características de la serie de tiempo y los procesos físicos subyacentes, es fácil obtener la información que puede extraerse de la serie de tiempo.

Métodos Estadísticos

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores. La media o promedio es el mas común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones

de la media en largos períodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

La varianza de una señal depende del rango de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia del ruido. Se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace mas localizado. Esto se cumple para la mayoría de los tipos de corrosión.

La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente la misma. Es un parámetro mas comúnmente utilizado y habla del ancho del trazo de la señal o dispersión de los datos de ruido. La raíz cuadrática media (rms) es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente (sin substrar la media). Es la medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto DC o del promedio del potencial o corriente. La rms, varianza y desviación estándar están relacionadas por lo que no se necesitan calcular las tres.

El sesgo (skew) es la medida de la simetría de la distribución. Un valor de cero implica una distribución simétrica alrededor de la media, mientras que un valor positivo indica un sesgo en dirección positiva y un valor negativo un sesgo negativo respecto a la media. Una serie de tiempo que presenta transientes unidireccionales presentará un sesgo cargado en una dirección, y esto es una medida útil para transitorios asociados a picaduras metaestables. La medida del sesgo en corriente indica: si es unidireccional que solo un electrodo está activo, y si es bidireccional ambos lo están.

La kurtosis es una medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. Una kurtosis de cero implica una forma similar a la distribución normal (pero no necesariamente una distribución normal), mientras que un valor positivo implica una forma con mayor pico y un valor mas negativo una forma mas plana. En términos generales el ruido electroquímico no presenta una forma o distribución normal, o sea presenta sesgo y kurtosis.

El coeficiente de variación o variabilidad es la desviación estándar dividida por la media y es la medida de la cantidad de ruido comparado con la media. Para algunos procesos estocásticos se espera que sea constante. No es de extrañar que pueda ser un indicador del tipo de proceso, utilizándolo con las corrientes de corrosión aunque tratando las reacciones anódicas y catódicas separadamente. En consecuencia la corriente promedio que dividimos, es la suma de las magnitudes de las dos corrientes ($2I_{\text{corr}}$); y no la diferencia entre ellas, que se miden como corrientes galvánicas acopladas.

A partir de las desviaciones estándar de potencial y corriente, por analogía con la ley de Ohm se calcula la mal llamada resistencia de ruido y equivalente a la resistencia de polarización. Se relaciona con la velocidad de corrosión total uniforme o generalizada. La resistencia de ruido incorpora fluctuaciones de la resistencia de la solución, a pesar de que no se aplica una corriente a la celda. Por lo tanto, se puede obtener en soluciones de alta resistividad (ver Figura 4).

Dominio de la Frecuencia

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos. Cuando se analizan las frecuencias presentes en una señal compleja, se divide la potencias entre las varias frecuencias. La gráfica de potencia en función de la frecuencia se conoce como **espectro en potencia** (ver Figura 7).

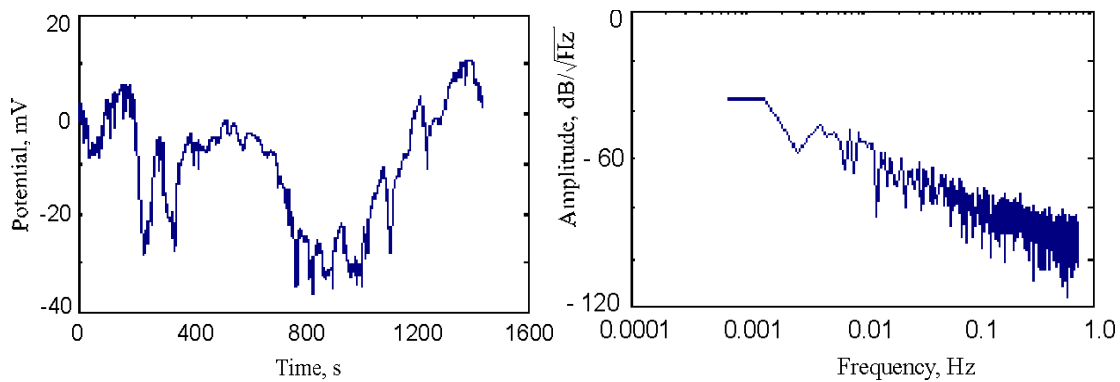


Figura 7- Serie de Potencial-tiempo y Densidad Espectral

Existen dos métodos utilizados para la estimación del espectro en potencia en estudios de ruido electroquímico: La transformada de Fourier y el método de máxima entropía. El primero produce un espectro ruidoso mientras que el segundo produce un espectro mas liso, siendo ambos equivalentes.

Para aplicar este tipo de análisis, se requiere que la señal sea estacionaria (con una media que tiende a cero) lo cual no siempre es cierto en sistemas de corrosión, especialmente al inicio de las exposiciones lo que da problemas con la estimación espectral. Por esto, se utiliza un artificio matemático que es la remoción de la tendencia o corrimiento en DC, usualmente en la forma de una substracción de los datos mediante una regresión lineal. Posteriormente se aplica una función ventana para escoger secciones de la serie de tiempo (suponiéndola infinita) que quiere analizarse. La ventana reduce la extensión de las frecuencias a lo largo del espectro. Una vez realizado esto se aplica el algoritmo transformada rápida de Fourier (FFT) o de máxima entropía (MEM) para obtener el espectro (equivalente a la varianza). El espectro que se obtiene es el de un comportamiento $1/f$ en el ancho de banda de bajas frecuencias considerado, presente en muchos procesos de la naturaleza incluyendo el de corrosión.

Si se derivan los espectros de potencia de potencial y corriente, se dividen para cada frecuencia para obtener el espectro de potencia de la impedancia y obteniendo la raíz cuadrada se deriva la densidad espectral o espectro de la impedancia de ruido

electroquímico (Z_n), comparable a la impedancia electroquímica convencional para bajas frecuencias (menores a 1 Hz). Z_n mide el módulo de la impedancia electroquímica del sistema a muy bajas frecuencias, aunque el ángulo de fase no es posible estimarlo.

Las características de los espectros incluyen una meseta a bajas frecuencias seguida de una pendiente y posiblemente una segunda meseta para mas altas frecuencias. Se han utilizado las modificaciones de la pendiente para caracterizar los tipos de corrosión. La meseta en bajas frecuencias parecen estar asociados a fenómenos de transporte mientras que la meseta en altas frecuencias puede confundirse con el nivel de ruido del instrumento y el efecto producida por los datos redundantes (aliasing).

Si una serie de tiempo es producida por la suma de una secuencia de eventos transitorios idénticos aleatorios, el espectro de la serie de tiempo será de la misma forma que el espectro de eventos individuales pero con un aumento proporcional al número de eventos. Si los eventos difieren en amplitud pero no en duración, el espectro completo seguirá manteniendo la misma forma. Sin embargo si los eventos tienen diferente duración, el espectro se distorsiona y la forma ya no será la misma que el del espectro del evento individual. Consecuentemente, la pendiente del espectro se relaciona con la forma de los transitorios elementales pero estará influenciado también por la distribución de la duración de los transitorios (Figura 8). Los cambios en la pendiente y la pendiente del espectro contienen información del tipo de proceso de corrosión.

Es muy importante distinguir entre los espectros de ruido en potencial, corriente y de impedancia, evitando compararlos, y mostrar sus diferencias entre sí (Figuras 9 a 11).

Análisis Discriminante

En muchas mediciones de corrosión, se necesita discriminar entre dos o mas estados o condiciones. Por ejemplo, entre un estado de picado y otro de pasividad. La técnica de ruido permite la posibilidad de derivar muchos parámetros, por lo que en esta situación es difícil decidir el mejor método para discriminar entre los dos estados.

Una aproximación estadística al problema determina la separación de los valores promedio de un parámetro dado para los dos estados, relativos a la desviación estándar de ese parámetro. Si se utiliza el espectro de potencia a partir de la FFT, se puede derivar una función discriminante única a partir de la relación:

$$D(f) = [(PSD_1/ PSD_2) - (PSD_2/PSD_1) - 2]^{0.5}$$

donde PSD_1 y PSD_2 son los espectros de los dos estados para cada frecuencia f . Por lo tanto, mientras mayor sea el valor de $D(f)$ a esa frecuencia, se puede discriminar entre los dos estados. Se puede derivar el espectro de la función $D(f)$ siendo posible detectar aquellas frecuencias en las cuales es fácil de discriminar entre los dos estados (Figura 12).

Análisis de Pulsos de Descarga

Es común describir al ruido por analogía con los colores de la luz como:

- Ruido blanco con un espectro constante en el rango de frecuencias

- Ruido rosa con un espectro que disminuye al aumentar la frecuencia ($1/f$)

O bien como:

- movimiento browniano con oscilaciones aleatorias
- ruido térmico (Johnson) que consiste en el movimiento aleatorio de electrones activado térmicamente que causa la separación de carga a través de una resistencia. Tiene un espectro similar al ruido blanco, con un nivel muy pequeño comparado con el ruido electroquímico.
- Ruido de descargas (Shot noise) es debido a movimientos de portadores de carga de corriente en circuitos eléctricos (electrones en metales y iones en soluciones acuosas) a través de materiales conductores Para una corriente dada, el promedio del número de portadores de carga se define por la corriente promedio dividida por la carga del portador de carga. Sin embargo, el número de portadores que pasa por un punto en un intervalo de tiempo dado, tiene una distribución estadística alrededor del valor promedio, lo que produce el ruido en la corriente observada.

Si el movimiento individual de portadores de carga es independiente de otros portadores de carga, un análisis estadístico sencillo, lleva a la siguiente expresión para el ruido de descarga:

$$\text{Potencia de ruido en corriente} = 2eIb$$

dónde e es la carga del portador, I es la corriente promedio y b es el ancho de banda.

En la conducción en soluciones iónicas y semiconductores, debe asumirse que obedece a la ley de la fórmula de ruido de descarga. La carga relevante en soluciones iónicas es la carga promedio de iones que portan la corriente y que puede ser mas de un electrón.

Análisis de Ruido de Descarga Aplicado a Ruido Electroquímico

Ruido electroquímico en corrosión, comúnmente aparece como eventos discretos como la generación de transitorios de corriente asociados a crecimiento y muerte de picaduras metaestables. Supóngase que se muestrea lo suficientemente lento de tal manera que se capture la potencia de los transitorios individuales; de tal manera que, en cada período de muestreo se captura un número aleatorio de transitorios. Considerando la señal de corriente, cada transitorio contribuye a cierta cantidad de carga q y, dentro del intervalo de la muestra la carga que pasa será q veces el número de transitorios m . Para conocer cuanto ruido se produce, se necesita conocer la desviación estándar de m , la que será la desviación estándar de la serie de tiempo. Si los transitorios son eventos aleatorios independientes, la distribución es de un proceso de Poisson, donde la varianza es igual que el valor medio de m .

Si la corriente promedio es I , entonces el promedio del número de transitorios en un intervalo de muestreo de Dt es claramente la carga promedio en el intervalo de muestreo IDt dividida por la carga en el transitorio q . Entonces, la varianza de la corriente será la varianza de mq dividida por Dt^2 para convertir de carga a corriente:

$$I_n^2 \text{ prom} = (I \Delta t / q)(q^2 / \Delta t^2) = Iq / \Delta t$$

Si se analiza sobre un número razonablemente grande de muestras, se incluyen frecuencias desde cero hasta la frecuencia de Nyquist $1/(2\Delta t)$ en la medición. Se substituye $1/(2\Delta t)$ por b , el ancho de banda de la medición, obteniendo la formula de ruido por descarga (shot noise).

$$I_n^2 \text{ prom} = 2Iqb$$

En electrónica la carga es simplemente la carga del electrón, pero en el caso de los transitorios en corrosión es mucho mayor la carga en cada transitorio. Es importante saber que la I en la fórmula de ruido por descarga es el promedio que corresponde al paso de los transitorios. Si el interés es en relación con picaduras metaestables anódicas, la corriente es la corriente anódica promedio. En condiciones de corrosión libre será la I_{corr} o corriente de corrosión. Si solo se midió el ruido en corriente, se tienen dos incógnitas (I_{corr} y q) y solo un valor medido, por lo que no puede resolverse para I_{corr} y q . Sin embargo puede medirse el ruido en potencial para obtener un segundo valor.

Se supone que la mitad de la corriente producida por los transitorios en un electrodo pasa al segundo electrodo. Dividir la corriente también divide la desviación estándar, por lo que se divide la varianza por 4 (en este caso, como las dos corrientes se correlacionan la regla normal de que las corrientes se suman **no** aplica). Esta corriente es la que en realidad se mide como ruido electroquímico en corriente, que polariza al segundo electrodo, produciendo el ruido en potencial:

$$E_n^2 \text{ prom} = (I_n^2 \text{ prom}/4)R_p^2 = (I_{corr}qb/2)R_p^2$$

A primera vista, se introduce una tercera incógnita R_p , pero ésta se puede eliminar suponiendo que la ecuación de Stern-Geary se aplica:

$$I_{corr} = B/R_p$$

donde B es el coeficiente Stern-Geary. Sustituyendo R_p se obtiene:

$$E_n^2 \text{ prom} = (I_n^2 \text{ prom})R_p^2 = (B^2qb/2I_{corr})$$

Si se supone que ambos electrodos de trabajo producen transitorios, esto incrementa la potencia del ruido en potencial y en corriente por un factor de 2 (suponiendo que el ruido en corriente asociado a ambos electrodos no está correlacionado). Por lo tanto se tiene (para toda la celda):

$$I_n^2 \text{ prom} = I_{corr}qb$$

$$E_n^2 \text{ prom} = qbB^2/I_{corr}$$

Resolviendo ambas ecuaciones para I_{corr} y q se tiene:

$$q = (I_n^2 \text{ prom} \times E_n^2 \text{ prom})^{1/2} / Bb$$

$$I_{corr} = B(I_n^2 \text{ prom})^{1/2} / (E_n^2 \text{ prom})^{1/2}$$

Con lo que se observa que Rn y Rp son lo mismo. En cierto sentido esto es correcto, aunque en la derivación se supone válido que se utilice Rp para analizar señales de ruido electroquímico sin probar la validez de la suposición. A bajas frecuencias, y utilizando el límite de frecuencia del espectro de potencial y corriente en lugar de las varianzas, se asegura cumplir con este requerimiento y la b en las últimas ecuaciones desaparece.

La bibliografía presentada a continuación incluye una extensa revisión de los trabajos publicados en la materia hasta la fecha; así como detalles teórico-prácticos de los temas tratados aquí.

Conclusiones

Las aplicaciones de ruido electroquímico incluyen:

1. Corrosión uniforme y generalizada.
2. Corrosión localizada
3. Recubrimientos metálicos
4. Corrosión en películas delgadas
5. Soluciones de baja conductividad
6. Estudios mecanistas.

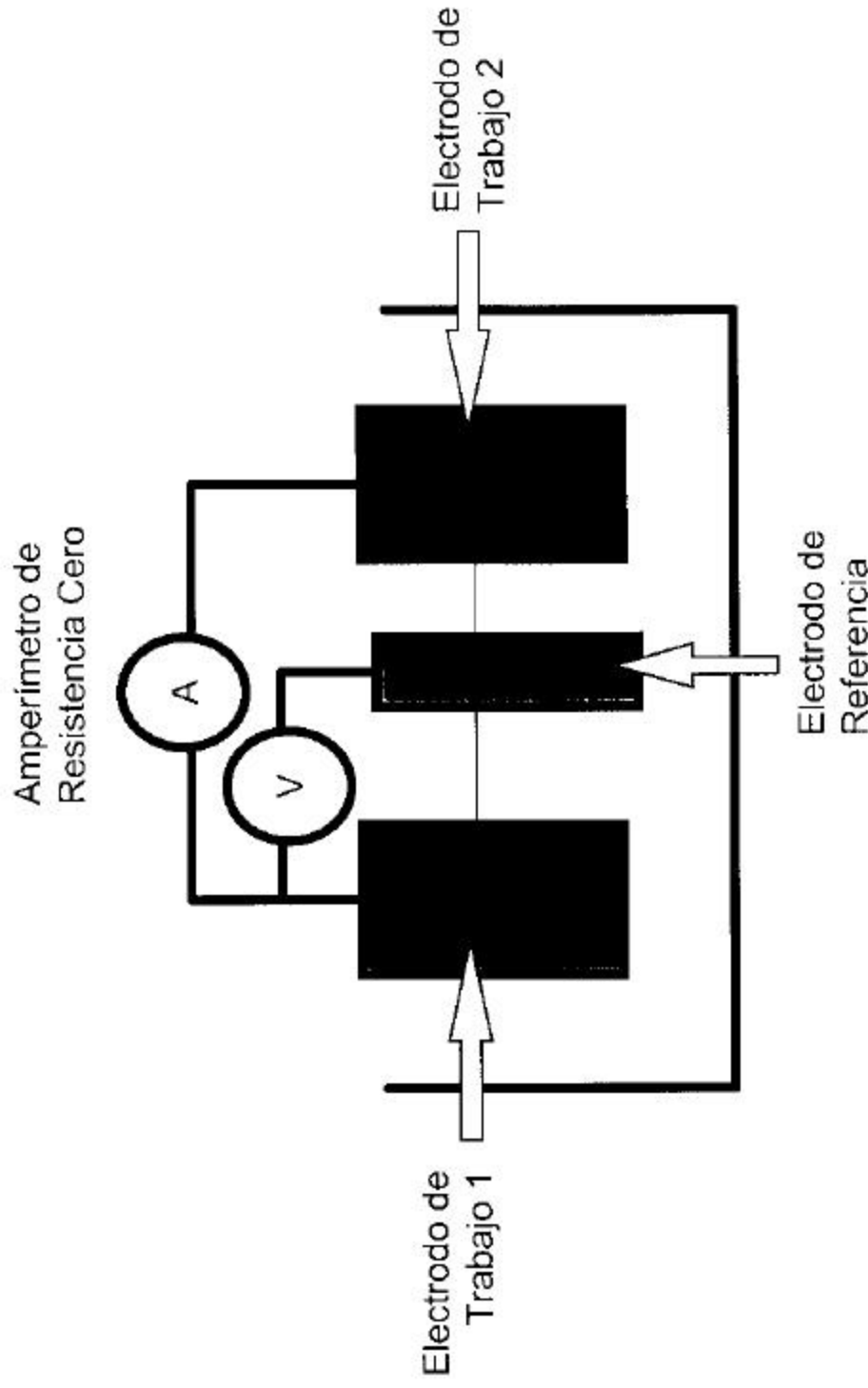
La resistencia de ruido es equivalente a la Rp , y la impedancia de ruido mide la impedancia de la interfase, sujeto a las siguientes condiciones: linealidad, estacionalidad, para electrodos similares. La técnica detecta el tipo de corrosión, pero no existen reglas generales para su análisis.

Bibliografía.

1. **R., A. Cottis, S. Turgoose**, *Electrochemical Impedance and Noise*; Corrosion Testing Made Easy Series; Ed. B. Syrett, NACE, 1999.
2. **J. Uruchurtu-Chavarín, J. M. Malo**, "Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosión Studies"; Research Trends, Trends in Corrosion Research, Vol. 2, 1997, p.49.
3. **R. A. Cottis**; "Interpretation of Electrochemical Noise Data"; Corrosion, Vol. 57. 3, 2001, p.265.
4. **D. Eden**; "Electrochemical Noise-The First Two Octaves" NACE Corrosion 98, San Diego, 1998, paper 386.

5. **C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam**, *"Investigations of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques"*; Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Kluger Academic Pub.,Vianna do Castelo, 1989, p.135.
6. **C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam**, *"Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion"*; Corrosion Vol. 48, 10, 1992, p.794.

Medición de la Resistencia de Ruido



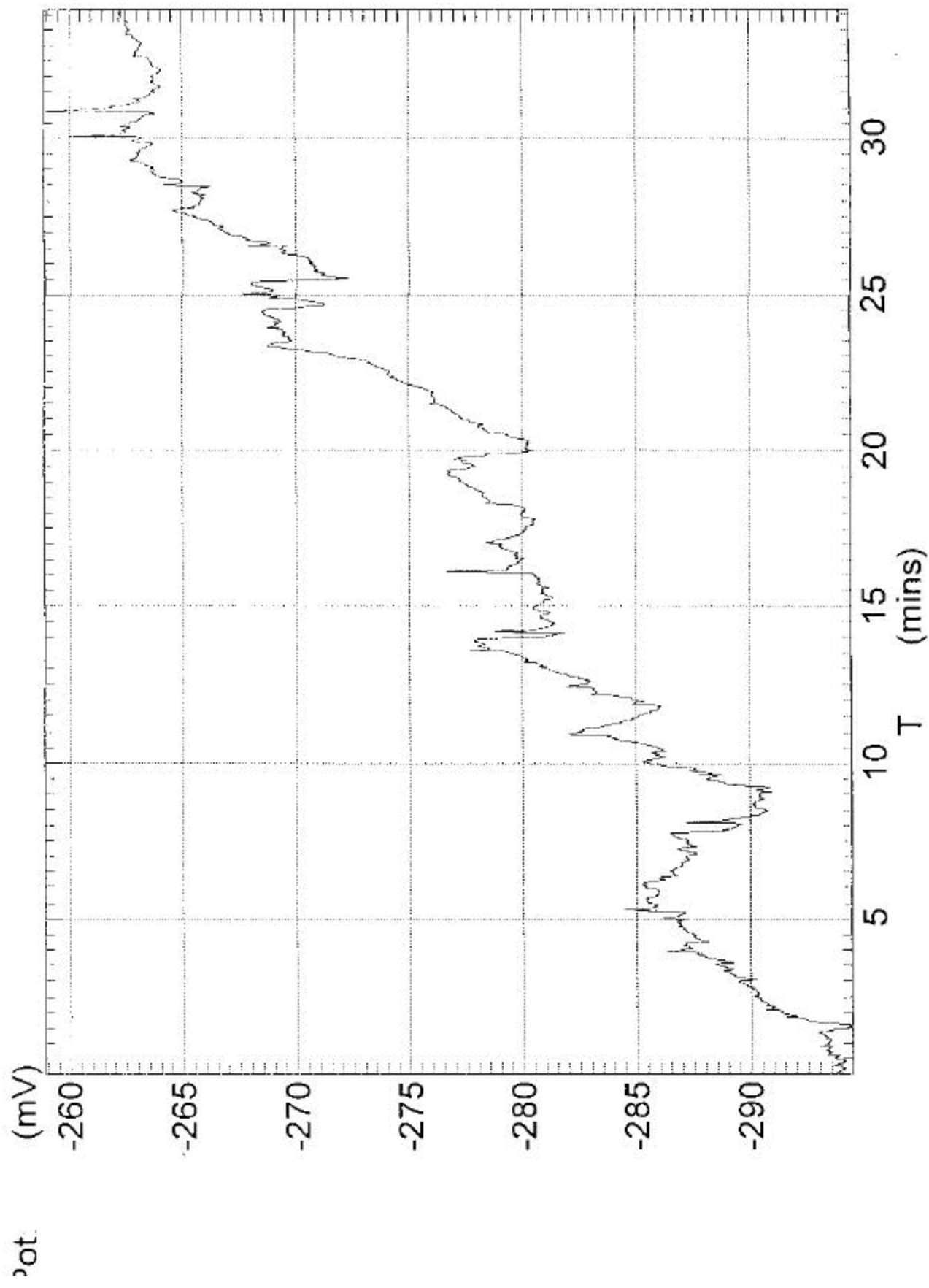


Figura No. 2 Serie de Potencial-Tiempo.

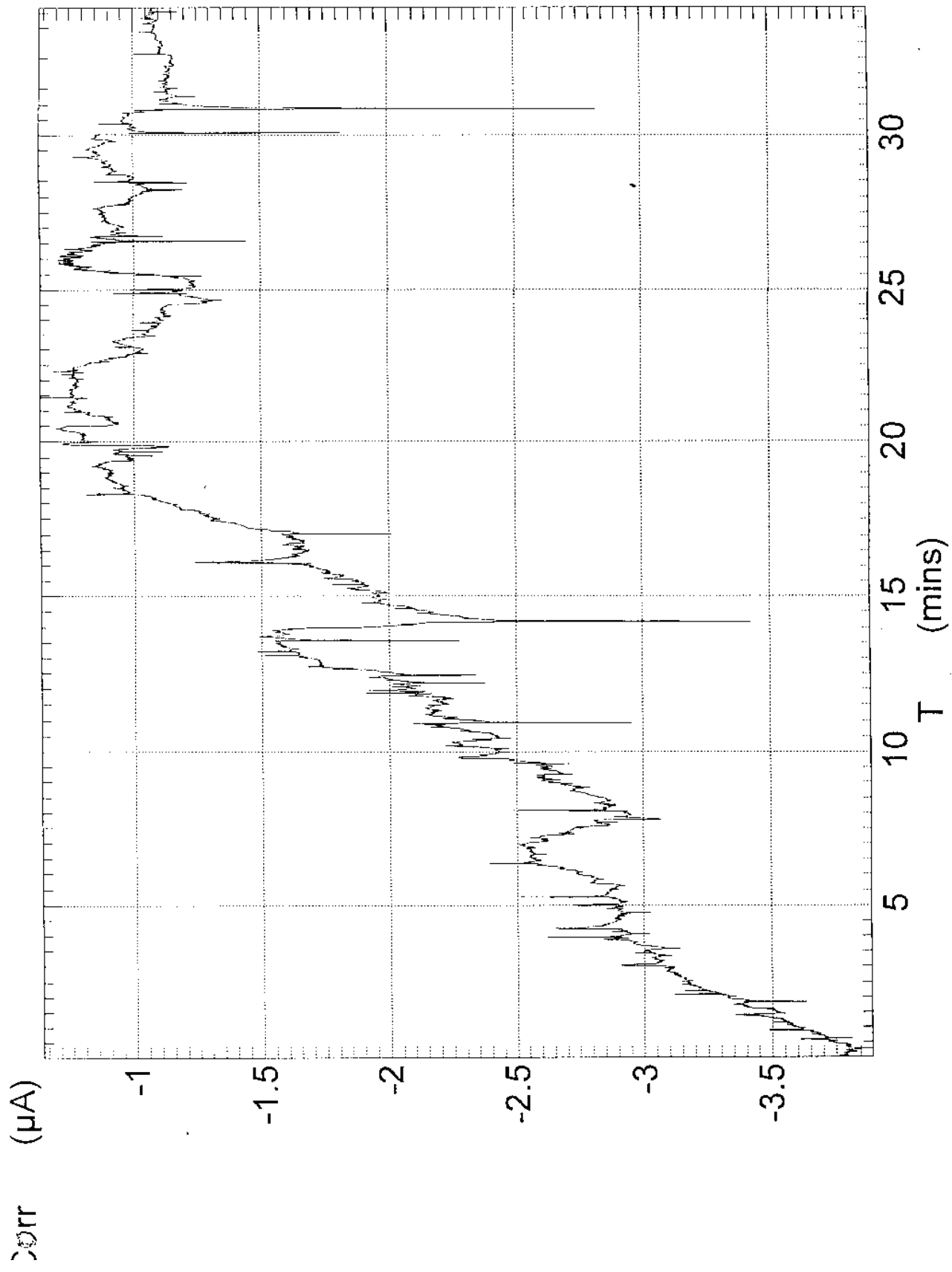


Figura No. 3.- Serie de Corrientes-Tiempo.

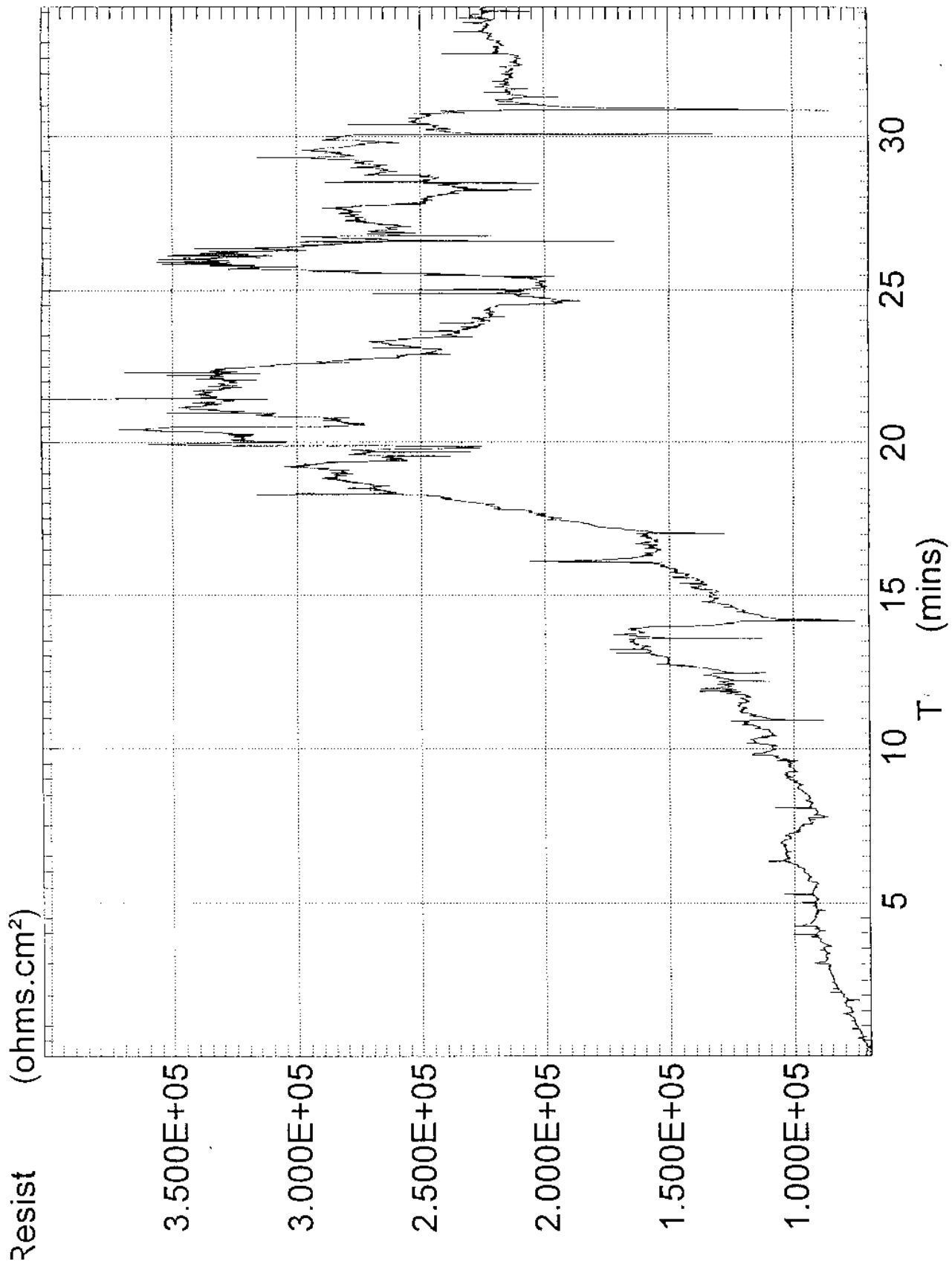
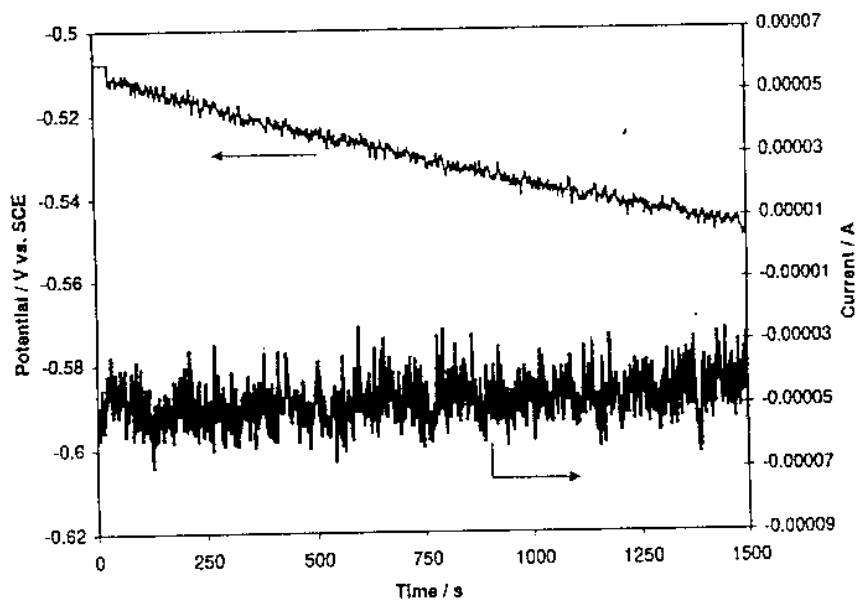
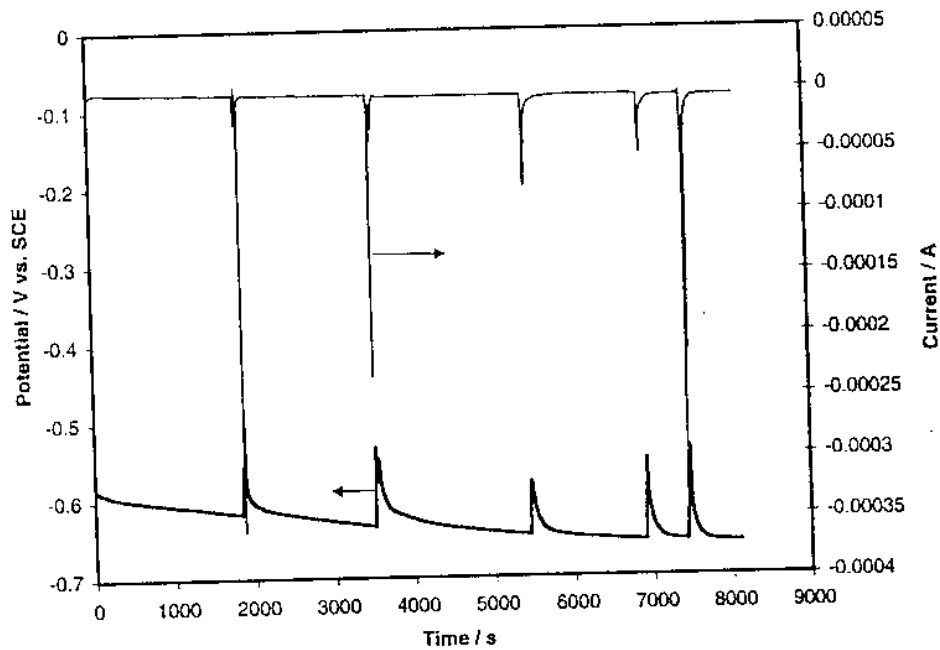


Figura No. 4.- Serie de Resistencia-Tiempo.



A) Potencial y Corriente



B) Transitorios

Figura No. 5.- Ruido electroquímico de acero en cloruro de sodio.

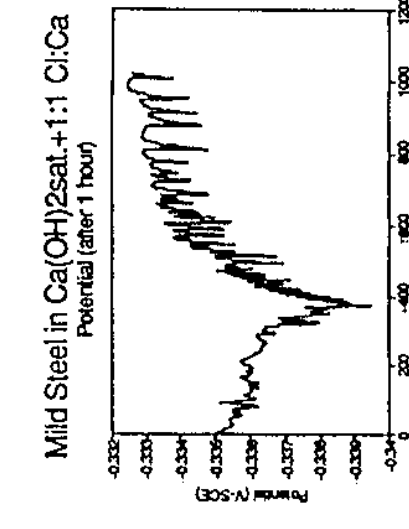
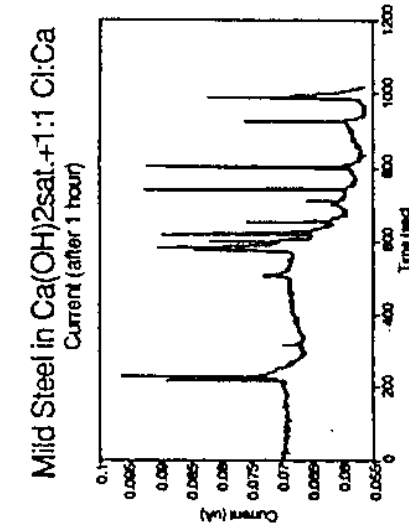
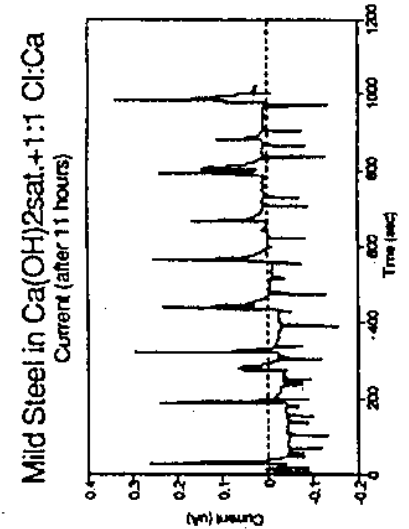
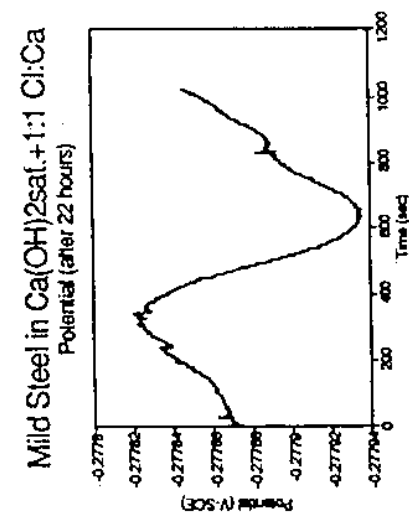
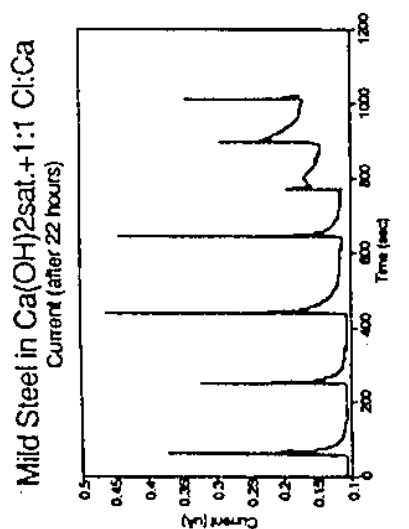


Figura No. 6.- Ruido Electroquímico del acero en hidróxido de calcio + cloruro de sodio a diferentes tiempos de inmersión.

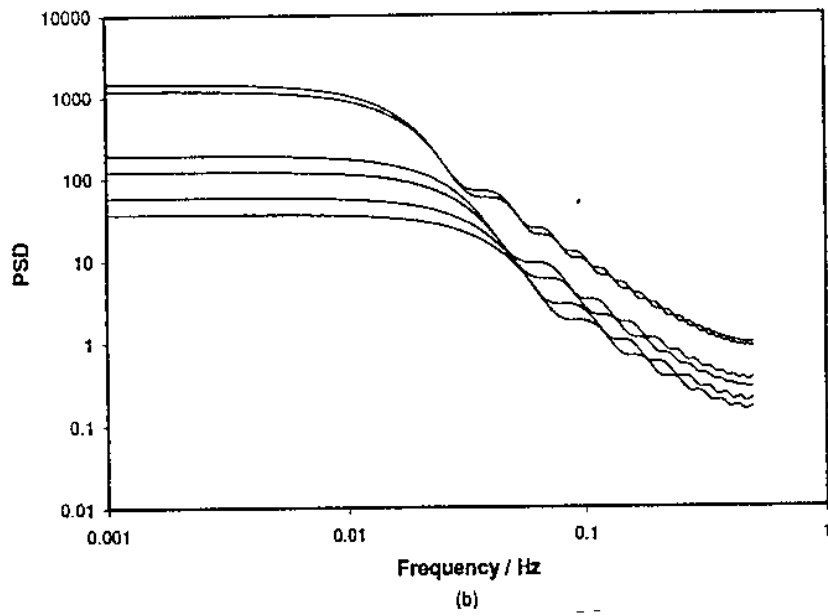
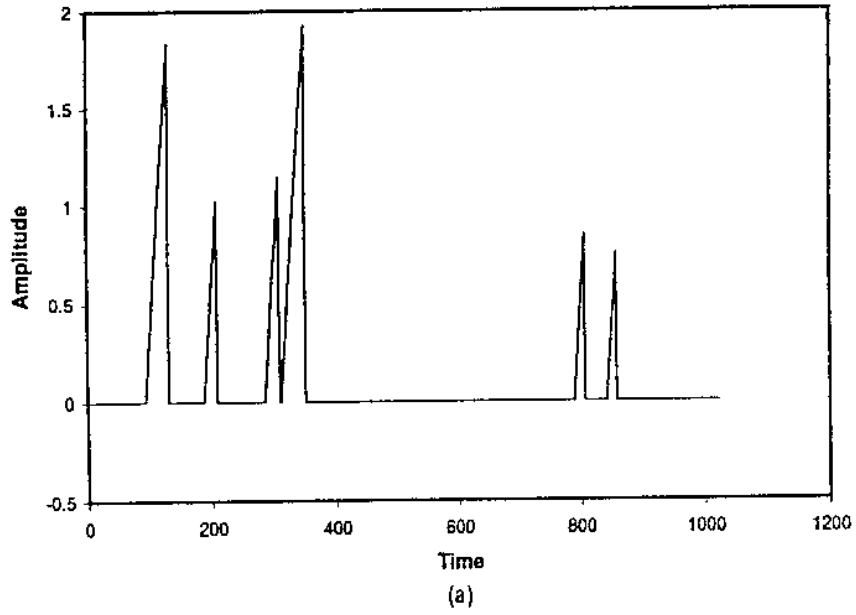


Figura No. 8.- Serie de tiempo y espectros.

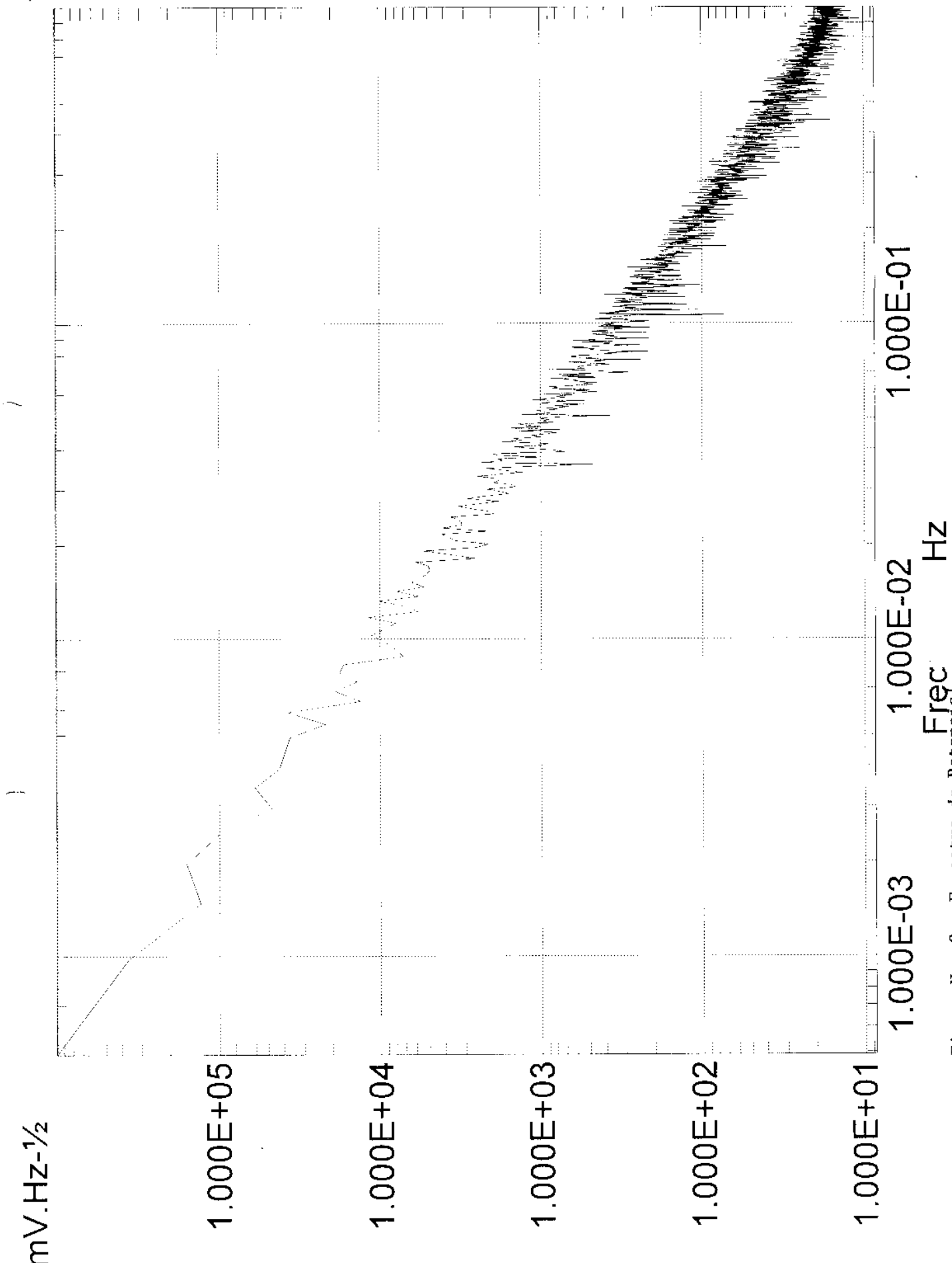


Figura No. 9.- Espectro de Potencial.

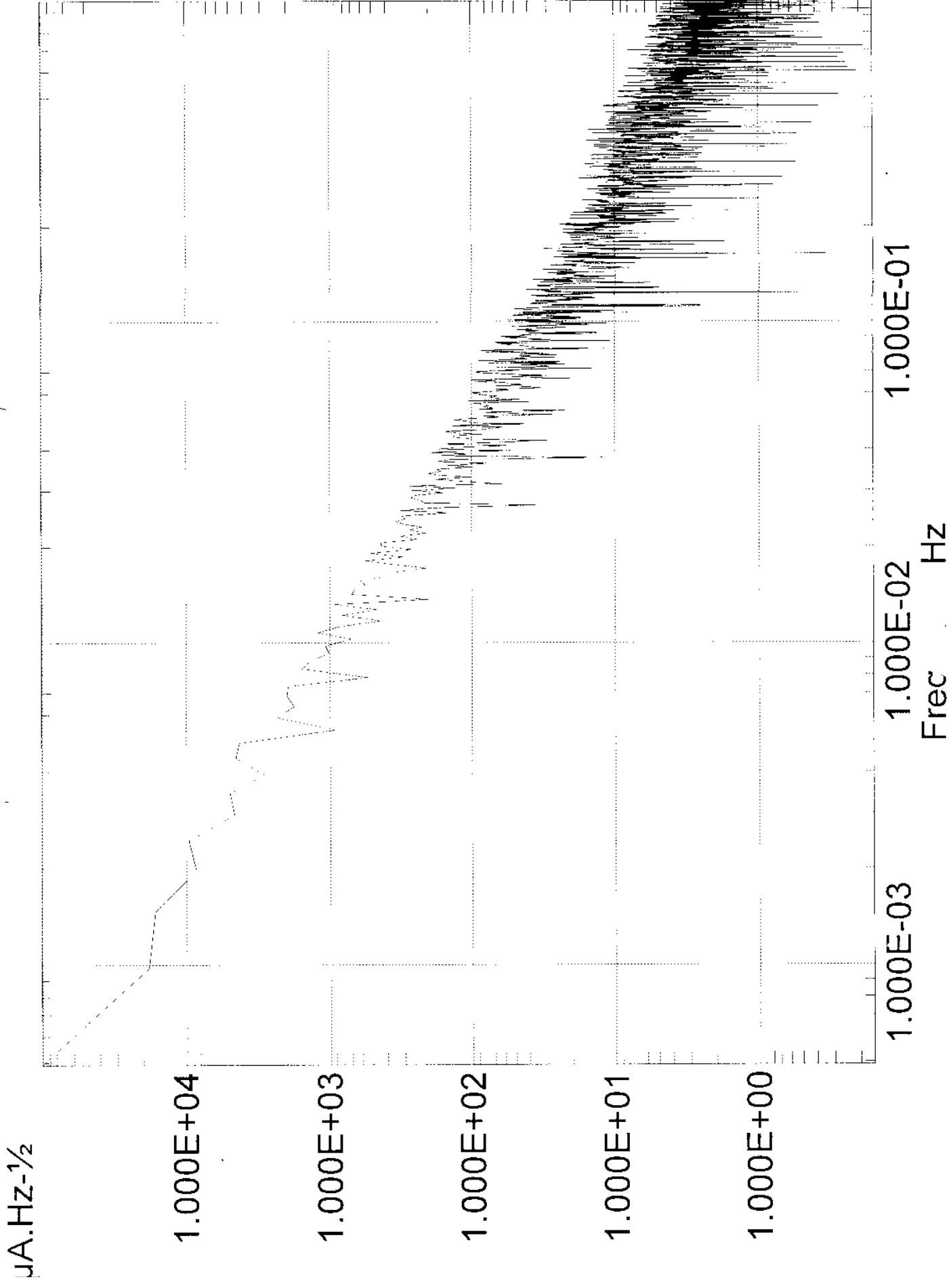


Figura No. 10.- Espectro de Corriente.

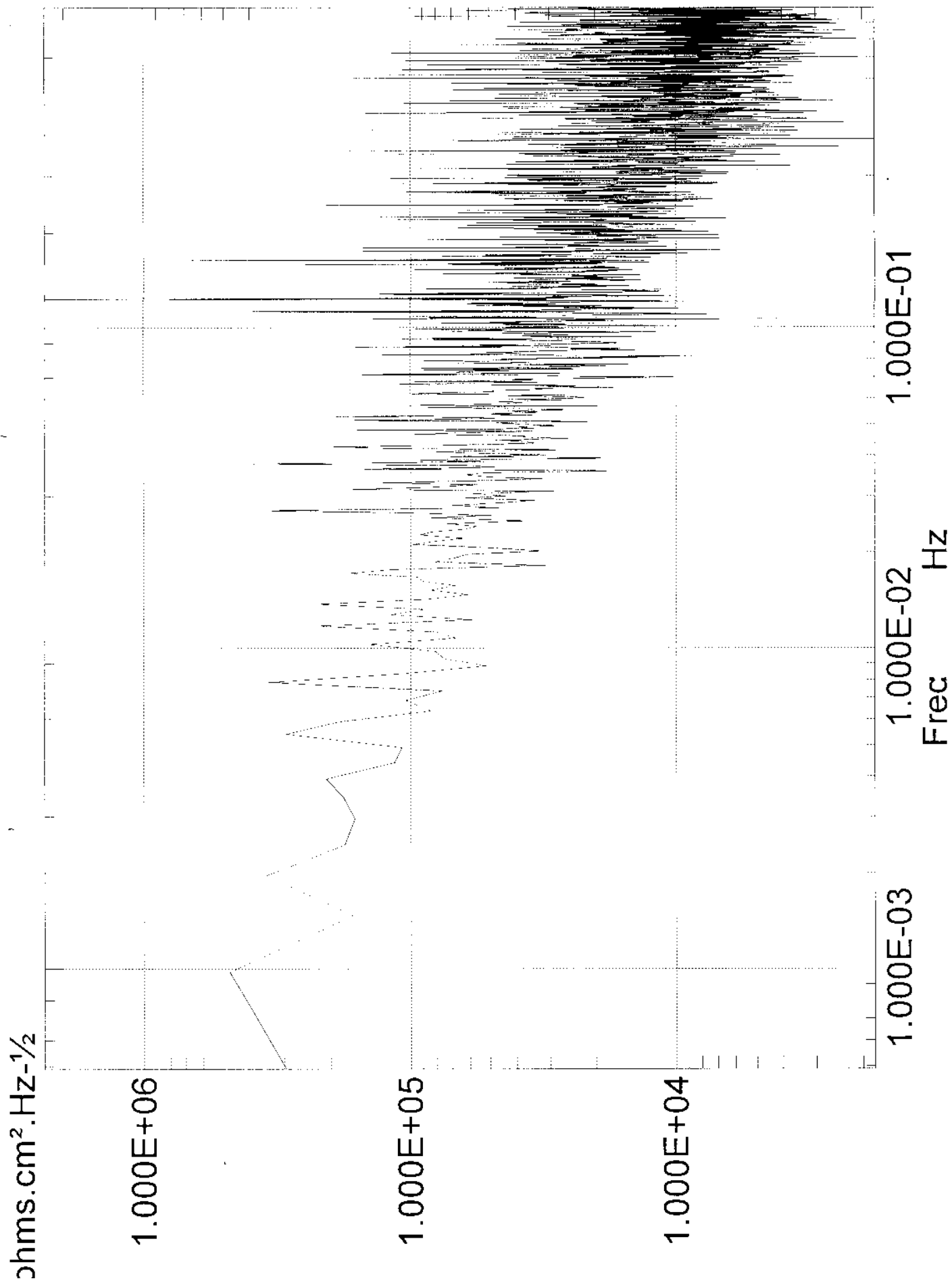


Figura No. 11.- Espectro de Impedancia.

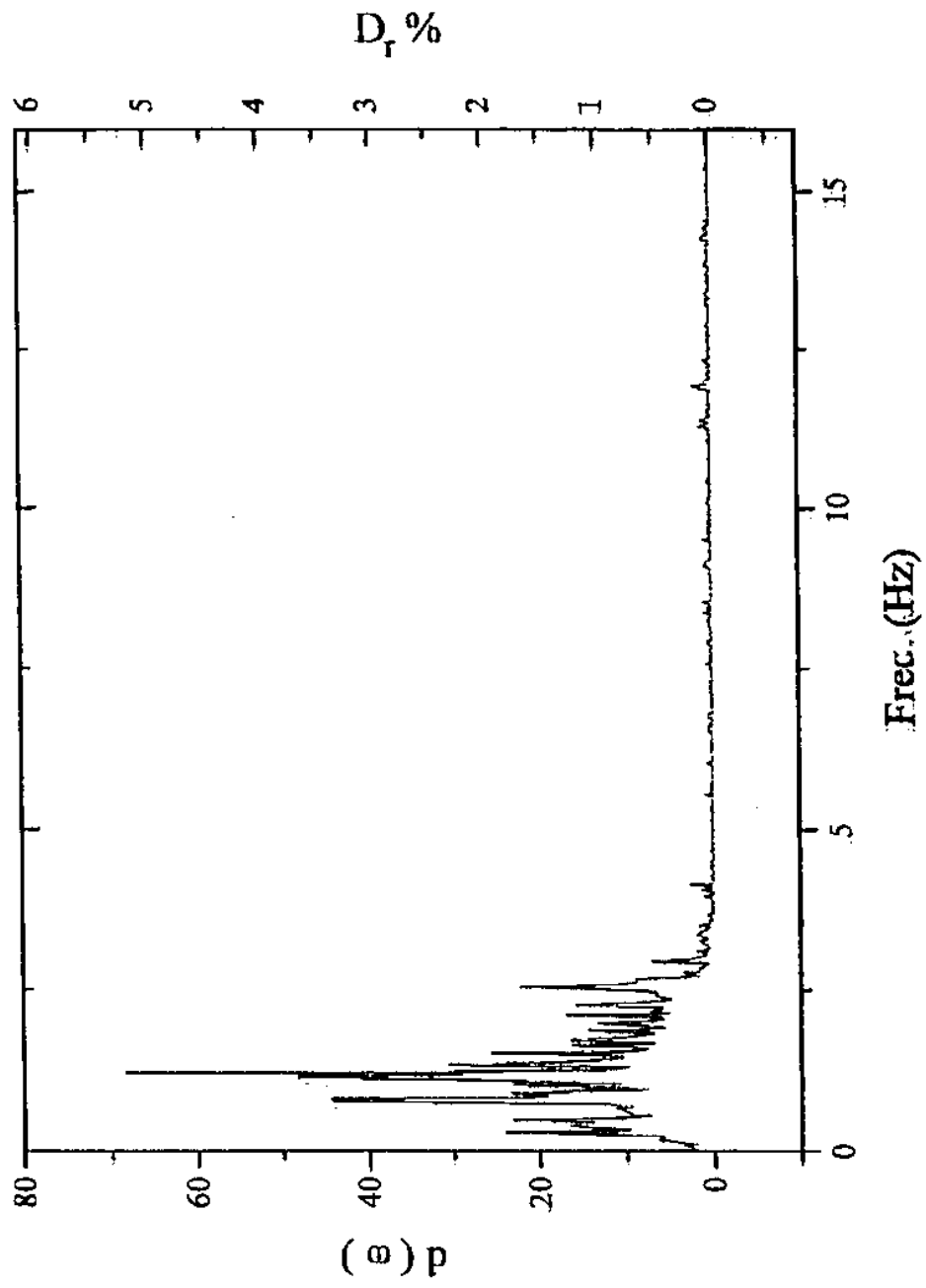


Figura No. 12.- Función discriminante.

