

ESTUDIO DE LA CORROSION MEDIANTE LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUIMICO

D. ESCOBAR, J. CALDERON y J. MINOTAS.
Grupo de corrosión y protección. Universidad de Antioquia.
A.A. 1226. Medellín.
email: jminotas@nutibara.udea.edu.co

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas se han constituido en una herramienta fundamental para el análisis de los fenómenos de corrosión. Dentro de éstas viene adquiriendo importancia creciente la técnica de ruido electroquímico, la cual proporciona valiosa información a partir del análisis de la aleatoriedad de los fenómenos corrosivos manifestada en las fluctuaciones de potencial de electrodo y corriente de celda en condiciones de equilibrio, sin desplazar al sistema de sus condiciones de equilibrio, como si ocurre en los otros tipos de técnicas.

En el presente trabajo se dan las bases teóricas de la técnica, describiendo las fuentes de ruido, los métodos experimentales, los esquemas de análisis y las posibles aplicaciones en el estudio de la corrosión.

INTRODUCCIÓN

El análisis de los fenómenos electroquímicos es de considerable importancia en los estudios de corrosión, no sólo en el campo de la investigación sino también en su práctica y control.

En 1968, Iverson (1) estudió las fluctuaciones de voltaje que experimentaban ciertos electrodos en soluciones cianuradas, y encontró que dichas fluctuaciones tenían determinada frecuencia y amplitud que dependían del tipo de material, relacionando tal fenómeno con la corrosión localizada de los materiales, puesto que al adicionar un inhibidor desaparecían los registros.

Después del trabajo de Iverson, ha aumentado el interés entre los investigadores de la corrosión, intentando desarrollar nuevas técnicas y procedimientos de análisis de los registros de potencial y corriente obtenidos al someter un metal a

la acción de un medio agresivo sin tener que desplazarlo de su potencial de equilibrio.

Se conoce como *ruido electroquímico* a las variaciones impredecibles en el potencial o en la corriente, observables en el proceso electroquímico. Su estudio consiste en medir las fluctuaciones de potencial (o corriente), sin introducir señal alguna en el sistema. Se ha aplicado principalmente a los estudios de la corrosión debido a que su señal es de baja frecuencia ($f < 1\text{Hz}$), y de baja amplitud (100 mV para potencial y 10 mA para corriente), pudiendo analizar las señales por diversos métodos.

El ruido electroquímico es generado por procesos estocásticos (eventos de pasivación y rompimiento de capas pasivas), y procesos determinísticos (propagación del picado en el material) (2), pudiendo ser medido en condiciones de polarización potencioestática o en sistemas de libre corrosión (3). Un tratamiento matemático de los datos obtenidos en la variable tiempo permite obtener el espectro de densidad de energía, que suministra información sobre el proceso de corrosión.

ASPECTOS ALEATORIOS DEL FENOMENO DE CORROSIÓN

Desde el punto de vista microestructural, los materiales son generalmente policristalinos, con granos de diferente forma y orientación, con segregaciones hacia los bordes. Esa microestructura hace que el metal sea susceptible a variaciones aleatorias en sus propiedades físicas y consecuentemente en su comportamiento frente a la corrosión (4).

Para algunos metales y aleaciones, cuando se tiene una macro-área con un potencial característico y hace aparición una micro-área con potencial diferente al primero, es cuando se obtiene en el dispositivo de registro una señal de ruido (5). Esta situación macro-micro área se presenta tanto en el inicio de la pasivación e

inicio del picado, como también en la ruptura de capas pasivantes, iniciándose así la pérdida del estado aislante de éstas. Estos fenómenos de formación y ruptura de capas en la intercara metal-solución se manifiestan en saltos de potencial y corriente, que en la mayoría de los casos, lo hacen de forma aleatoria en el tiempo (6).

FUNDAMENTOS TEORICOS DEL RUIDO ELECTROQUIMICO

La formación de rayas diminutas en los electrodos metálicos por la acción de un electrólito semejantes a huellas de abrasión, dio pie a Iberos para postular que cierto tipo de corrosión de los metales produce saltos esporádicos de iones en diferentes puntos anódicos, produciendo fluctuaciones de potencial que se podrían deber a pequeños cambios transitorios en la carga eléctrica sobre el electrodo.

Procesos como el picado u otras formas de ataque localizado, cambian drásticamente el valor de la resistencia anódica sobre una pequeña área del electrodo. En un circuito abierto, el potencial de electrodo caerá rápidamente y si el área donde se haya roto la película se repasiva, se recuperará lentamente (7).

Una vez sucede el fenómeno que genera la señal de ruido, es posible manejar algoritmos que permiten relacionar la señal y lo que está ocurriendo en el sistema electroquímico, analizando los registros de potencial o corriente en el tiempo por métodos matemáticos o estadísticos (8,9). Entre los métodos matemáticos puede destacarse el método de la transformada rápida de Fourier (FFT), que permite interpretar varias señales de excitación del sistema electroquímico al mismo tiempo. Cualquier forma de onda periódica, tal como una onda cuadrada puede ser representada como una superposición de componentes sinusoidales, comprendiendo una frecuencia fundamental. Donde T_0 es el período de onda.

La existencia de la serie de Fourier hace posible representar cada señal ya sea como dominio en el tiempo o como dominio en frecuencia, esto es, nivel de señales versus frecuencia según los ángulos de fase. La integral de Fourier crea una función de dominio en frecuencia $H(f)$ desde una relación de dominio en el tiempo $h(t)$.

$$H(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-j2\pi ft} dt \quad [1]$$

La corriente pasa a través de una celda como una serie de puntos regularmente espaciados, luego se usa un algoritmo numérico basado esencialmente en la ecuación (1) para generar la información del dominio de la frecuencia.

La Figura 1, ilustra un diagrama típico logrado mediante la transformada rápida de Fourier, conocido como gráfico del espectro de densidad de energía. En estos gráficos se busca determinar la relación o dependencia entre la amplitud del ruido y la frecuencia, que es del orden de f^α , donde α es la pendiente de la recta promedio de las amplitudes del ruido.

Algunos investigadores han relacionado el valor de α con el tipo de corrosión presentado, planteando que los valores cercanos a -20 db corresponden a corrosión generalizada y los cercanos a -10 db a corrosión por picado (10-12).

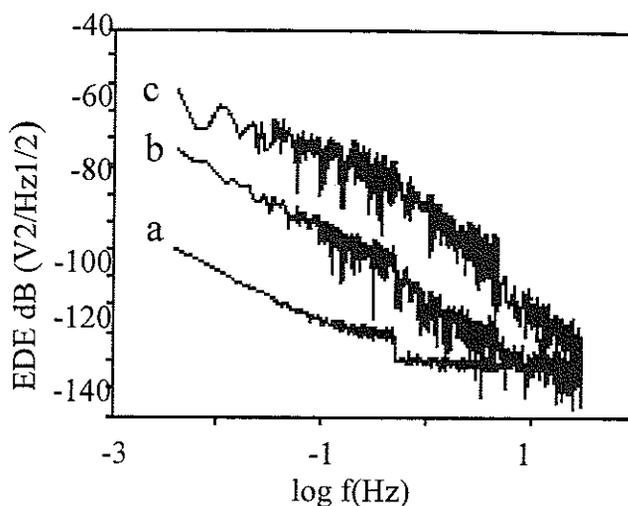


Figura 1. Espectro de densidad de energía de una señal de ruido de corriente.

Otro método matemático usado es el de la máxima entropía (MEM), que emplea un algoritmo que transforma el dominio de tiempo en dominio de frecuencia; sin embargo emplea aproximaciones que en algunos casos pueden distorsionar la información.(9).

Dentro de los métodos estadísticos puede destacarse el de detección de procesos estocásticos (DPE) que trata de cuantificar la naturaleza estocástica del registro de ruido en una frecuencia dada y, según sean las distribuciones probabilísticas, caracterizar el fenómeno (13).

Por su parte, el método de análisis mediante desviación estándar consiste en calcular la desviación media y estándar de los registros de voltaje y corriente obtenidos en un intervalo de tiempo Δt y relacionarlos con la impedancia electroquímica del sistema y la resistencia de polarización (7,14,15).

METODO EXPERIMENTAL

El montaje normalmente utilizado para realizar ensayos de ruido electroquímico consta de una celda electroquímica, conformada por dos electrodos del material en estudio, dispuestos uno frente al otro y un electrodo de referencia, de por medio, acoplados a través de un amperímetro de resistencia cero-ZRA, el cual limita la posibilidad de inducir ruidos extraños.

Las mediciones de voltaje entre los dos electrodos se hacen mediante un voltímetro digital controlado por computador. Este registra las fluctuaciones de potencial o de corriente entre los electrodos y posteriormente las analiza mediante un programa especialmente destinado para ello. Las medidas de potencial se hacen en grupos generalmente de 1024 y 2048 registros a intervalos de tiempo definidos (13, 16-18).

APLICACIONES EN CORROSIÓN

Corrosión por picado (19-26). El fenómeno de picado ocurre normalmente por la desprotección de una pequeñísima parte del área del material que está expuesto a un medio agresivo; dicha desprotección puede suceder por el desprendimiento de la capa pasiva que cubre la superficie del material, la presencia de heterogeneidades en puntos del material o de la película, esfuerzos concentrados en pequeñas áreas, o por concentraciones puntuales del electrólito. Son todas situaciones captables mediante las señales de ruido en potencial o en corriente.

Monitoreo de inhibidores (5,27,28). Consiste en el seguimiento de la formación y destrucción de la película de inhibidor de corrosión sobre una

superficie metálica. Se considera que el decrecimiento continuo del ruido en corriente está relacionado con la formación de la película de inhibidor.

Monitoreo de ánodos de sacrificio,(29).

En la técnica de protección catódica por ánodos de sacrificio es muy importante evaluar la corriente suministrada por el material anódico para la protección eficaz del elemento que se desea conservar en buen estado. El seguimiento mediante esta técnica permite caracterizarla.

Evaluación del poder protector de las pinturas (17,30-32). Estos recubrimientos deben poseer propiedades como buena adherencia, impermeabilidad, brillo y estabilidad, que garanticen un buen comportamiento protector, cuando una de ellas falla, la pintura comienza a perder sus características protectoras, dejando al descubierto puntos anódicos del material, por los cuales éste empieza a corroerse.

El monitoreo consiste esencialmente en evaluar los saltos de corriente o voltaje, que son indicios de irregularidades en la película, para evaluar sus propiedades protectoras.

CONCLUSIONES

- La técnica de ruido electroquímico permite hacer un barrido amplio en el rango de frecuencias característico de un sistema electroquímico en corto tiempo, posibilitando el estudio de fenómenos tales como la corrosión de materiales.
- Los análisis de ruido electroquímico aplicados al estudio de fenómenos de corrosión permiten el empleo de señales de mínima intensidad de corriente y

de voltaje, de tal manera que no intervienen significativamente en el sistema.

- La técnica de ruido electroquímico puede ser empleada utilizando diversos métodos de análisis, matemáticos y estadísticos que se complementan y permiten una visión más detallada de los fenómenos en estudio.
- El análisis de ruido electroquímico para el estudio de fenómenos de corrosión es aún materia en estudio, dado que es una técnica relativamente nueva.

ABSTRACT

Electrochemical techniques have been a fundamental tool for corrosion phenomena analysis. One of the most promising is the electrochemical noise. It is used to get important information concerning stochastic corrosion processes, such as electrode potential and cell current in equilibrium conditions.

This paper presents a theoretical basis about electrochemical noise, its experimental methods, and schemes for its analysis. Furthermore, it shows some cases of practical application in corrosion studies.

REFERENCIAS

1. W.P. Iverson, Journal Electrochemical Society, Vol 115, p 617.1968.
2. U.Cano, y otros ¿Es caos o es ruido electroquímico?, Corrosión del aluminio en medio salino, Revista Metalúrgica, 28(6), Madrid, 1982.
3. A.Legat and V.Dolecek, Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise, Corrosion, 51(4): 295-301, 1995.
4. M.Ferreira y C.Melendres, Electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion, London, 1991.
5. C.Monticelli y otros, Evaluation of corrosion inhibitors by electrochemical noise analysis. Journal of Electrochemical Society, March; 1992.

6. J.Dawson, D.Farrel, Corrosion monitoring using electrochemical noise measurement, Corrosion, 1989.
7. H.Bertocci, F.Huet, Noise analysis applied to electrochemical systems, Corrosion, 51(2):131-143, 1995
8. H. Xiao, F. Mansfeld, Evaluation of coating degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis, Corrosion and Environmental Effects Laboratory (CEEL), University of Southern California, Los Angeles, CA.
9. M.Al-Ansari, R.Cottis, Long- term monitoring of electrochemical noise, 13th International corrosion congress proceeding, Australia, November, 1996.
10. A. Bard and L. Faulkner, Electrochemical methods, fundamentals and applications, New York, 1980.
11. L.Dawson, et all, Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron-carbon alloy in hot caustic soda, 1990.
12. H.Bertocci, Electrochemical noise analysis and applications to corrosion, Corrosion, 1989.
13. Y.J. Tan, et all, The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor film using electrochemical noise analysis, Corrosion, 38(10), 1996.
14. C.T.Chen and B.S.Skerry, Assessing the corrosion resistance of painted steel by AC impedance and electrochemical noise techniques, Corrosion, 47(8), August 1991.
15. F.Mansfeld and H.Xiao, Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solution of different corrosivity, Journal of the electrochemical society, 14(5), p 1402, May 1994.
16. I.Pronto, A.Simões, M.Ferreira, Aplicacao da tecnica do ruido electroquimico ao estudio da corrosao do aco pintado, Corrosao e proteccao de materiais, 6 (2), 1987.
17. F.Mansfeld, New approaches to atmospheric corrosion research using electrochemical techniques, corrosion process, 1982.
18. S.Manoharan, et all, Noise power measurement during pitting corrosion of aluminum and stainless steel in sodium chloride solution, 11th International

- corrosion congress, Innovation and technology corrosion control, Vol1, Italy, April, 1990.
19. P. Roberge, et all, Electrochemical noise measurements for field applications, Corrosion, 29(10), 1989.
 20. E. García, J. Uruchurtu y J. Genesca, Respuesta electroquímica del cobre durante el fenómeno de corrosión por picaduras en solución con iones cloruro, Revista metalúrgica, 31(6), Madrid, 1995.21.
 21. E. Cavalcanti e M. Galhardi, Algumas consideracao sobre a aplicacao da tecnica de ruido eletroquimico para determinacao da sucseptibilidade de acos inoxidaveis a corrosao por pites, Anais VI simposio Brasileiro de eletroquimica e eletroanalítica, Sao Pablo, 1988.
 22. T. Okada, A theoretical analysis of the electrochemical noise during the induction period of pitting corrosion in pasive metals, Journal electrochemical, 140(5), May 1993.
 23. J. Stewart, et all, Electrochemical noise measurements of stress corrosion cracking of sensitised austenitic stainless steel in high-purity oxigenated water at 288°C, Corrosion, 33(1), 1992.
 24. R.M.Souto and G. Burstein, On the study of corrosion process with electrochemical noise techniques, Memorias 5º congreso iberoamericano de corrosión y protección, Octubre, 1995.
 25. C. Gabrielli and M. Keddam, Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion, Corrosion. 28(10): 794- 810, 1992.
 26. C. Monticelly, et all, Evaluation of corrosion inhibitors by electrochemical noise analysis, Jornnal of electrochemical society, 139(3):706-711, March, 1992.
 - 27 Y.J.Tan, et all, Use of electrochemical techniques to monitor the formation and protective ability of CO₂ corrosion products scales and inhibitor films, 13th International corrosion congress proceeding, Melbourne- Australia, paper 216, November, 1996.

28. J.Uruchurtu, Monitoreo de ánodos de sacrificio por medio del ruido electroquímico, Revista Iberoamericana de Corrosión y protección, 18(2), 1987
29. F. Bauzada y S.Urrejola, Medidas de ruido electroquímico para la evaluación del poder protector de pinturas ricas en zinc, Memorias 5° congreso iberoamericano de corrosión y protección, Octubre, 1995.
30. D. Satyanarayana, Electrochemical techniques to evaluate corrosion of coated metal, Journal of coatings technology, 53(681), October, 1981.