

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



***Desarrollo de metodología e instrumentación para la medición y
caracterización precisa de corrosión localizada***

TESIS

***Que para obtener el grado de
Doctor en Ingeniería***

Presenta

Rogelio Arturo Abraham José Maria Ramos Irigoyen

DIRECTOR

Dr. Roumen Zlatev

Mexicali, B. C.

Enero 2011

A mi esposa e hijos.

Bertrand Russell tardó 12 años en escribir su obra fundamental de filosofía, la persistencia del agua perfora rocas, Jesús conquistó occidente ya en la cruz.

José María Ramos Eliopulos.

Agradecimientos

Estoy consciente de que cuando uno desea externar su agradecimiento a las personas que con su apoyo le permiten a uno hacer posible sus propósitos y alcanzar sus metas, nos quedamos cortos, ya que existen, muchas personas detrás de un proyecto de formación académica que incluso, en ocasiones, no nos percatamos que están ahí detrás de nosotros . Agradezco sinceramente a mi esposa e hijos que siempre han estado conmigo, a mi director de tesis y a todas aquellas personas que contribuyeron a fortalecer mi trabajo, a los amigos y compañeros académicos y administrativos del Instituto de Ingeniería de la UABC, a los alumnos y compañeros del posgrado y a los académicos que me dieron la formación doctoral.

Contenido

	Página
Resumen	1
Capitulo 1 Introducción	
1 Introducción	3
1.1 Objetivos	5
1.1.1 Objetivo general	5
1.1.2 Objetivos específicos	5
1.1.3 Hipótesis	6
Capitulo 2 Marco Teórico	
2 Marco teórico	7
2.1 Corrosión por picadura.	7
2.1.1 Etapas de la corrosión por picadura.	11
2.1.2 Inicio de la picadura	11
2.1.3 Metástasis de las picaduras.	12
2.1.4 Crecimiento y estabilidad de las picaduras.	13
2.1.5 Fin de la picadura	14
2.2 Técnicas de barrido con electrodo.	15
2.2.1 El proceso de la corrosión localizada	15
2.2.2 Técnicas de la electroquímica locales que permiten el mapeo de corrientes eléctricas.	16
2.2.3 Técnicas de barrido con electrodo para mapeo de corrientes locales y potenciales.	18
2.2.3.1 Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia SRET.	19
2.2.3.1.1 Aplicaciones	21
2.2.4 Técnica de barrido con electrodo vibrante SVET.	22
2.2.4.1 Aplicaciones.	28
2.2.2 Sistema X-Y.	29

	Página
2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica local EIS.	30
2.4 Ruido eléctrico en las técnicas de barrido con electrodo.	32
2.4.1 Clasificación General de fuentes de ruido en la instrumentación electroquímica	32
2.4.2 Tipos y fuentes de ruido presentes en técnicas de barrido con electrodo SRET y SVET	33
2.4.2.1 Ruido interno	34
2.4.2.1.1 Ruido Térmico	34
2.4.2.1.2 Ruido de emisión (Shot noise)	35
2.4.2.1.3 Ruido 1/f. (Flicker noise)	35
2.4.2.2 Fuentes de ruido interno en los sistemas electroquímicos.	36
2.4.2.3 Ruido externo o interferencia	36
Capitulo 3 Materiales y métodos	38
3 Materiales y Métodos	38
3.1 Desarrollo de mecanismos e instrumentación electrónica que permita medir de forma precisa corrosión localizada.	38
3.1.1 Sistema SVET	38
3.1.1.1 Mecanismo X-Y y adaptación para SVET.	40
3.1.1.2 Mecanismo X-Y empleado.	41
3.1.2 Unidad de control de control para el mecanismo X-Y.	42
3.1.3 Unidad de potencia.	43
3.1.4 Mecanismo de ajuste y vibración de electrodo.	45
3.1.5 Amplificador Lock-In.	48
3.1. 6 Preamplificador	52
3.2 Técnica de Supresión de ruido eléctrico propuesta para SVET.	54
3.2.1 Introducción.	54
3.2.2 Parámetros eléctricos que afectan la medición	55
3.2.3 Sistema de supresión de ruido propuesto	56

	Página
3.2.3.1 Funciones del sistema para supresión de ruido en mediciones con SVET	60
3.3 Método Propuesto para mejora en el tiempo de barrido con SVET	62
3.3.1 Preparación de muestras	63
3.3.2 Barrido óptico digital	63
3.3.3 Procesamientos de datos por software de reconocimiento digital de imagen	64
3.3.4 Equipamiento SVET y procedimiento de barrido con SVET	67
 Capitulo 4 Resultados y discusiones	
4 Resultados y discusiones	69
4.1 Técnica de supresión de ruido	69
4.1.1 Observación de picaduras	69
4.1.3 Aplicación del sistema propuesto de supresión de ruido para SVET	70
4.2 Resultados para mejora del tiempo de barrido	76
4.2.1 Barrido óptico de la muestra y procesamiento de la imagen	76
4.2.2 Determinación del porcentaje de confiabilidad del software de reconocimiento	77
4.2.3 Determinación del tiempo de medición y comparación con un sistema SVET comercial	78
 Capitulo 5 Conclusiones	
5 Conclusiones	83
Referencias	85
Anexo A Producción Académica	90

Resumen

En esta tesis doctoral se presentan el desarrollo de dos propuestas que permiten una mejora a la técnica de Barrido con Electrodo Vibrante SVET, resolviendo dos de las problemáticas mas importantes que presentan los equipos SVET comerciales, la complejidad de la instrumentación electrónica para la atenuación de ruido eléctrico y un considerable tiempo de barrido y medición.

El problema de la supresión de ruido fue resuelto con el desarrollo de un sistema para la supresión de ruido aplicado en la técnica de barrido con electrodo vibrante SVET, en estudios de corrosión localizada por picadura, permitiendo el reemplazo del sofisticado equipo de amplificación tipo Lock-In.

En general el sistema de supresión de ruido propuesto hace vibrar el electrodo a la mitad de la frecuencia de línea eléctrica convencional, posteriormente la señal medida en el electrodo es integrada para cada semiciclo de la señal sinusoidal del movimiento del electrodo. La diferencia de los resultados de la integración de los semiciclos de la señal medida da como resultado el gradiente de potencial medido en la punta del electrodo debido al flujo iónico de la coordenada de la muestra corroída libre de ruido. Con la aplicación del sistema propuesto se obtuvo una supresión de ruido de hasta -58dB.

Finalmente, se propuso un sistema simple para estudios rápidos de corrosión por picadura el cual se aplica a la técnica SVET. Este sistema opera haciendo un barrido

óptico preliminar digital de la muestra corroída, y un procesamiento de imagen por software de reconocimiento que permite, generar una base de datos el cual contiene, las coordenadas de las picaduras haciendo finalmente un barrido con SVET de solo las áreas de la muestra que presentan picaduras. El sistema propuesto fue probado al igual que el sistema de supresión de ruido en muestras de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6, en donde las picaduras reconocidas por el software son el 92.6% comparadas con los resultados de observación con microscopio. El tiempo total de barrido óptico, de reconocimiento y barrido con SVET de una muestra de 2.54 x 2.54 cm. requerido por el sistema propuesto fue determinado en aproximadamente un 4% del tiempo requerido con la aplicación de un sistema SVET comercial. Las áreas con corrosión de la aleación de aluminio adicionalmente fueron caracterizadas por EIS y curvas de polarización.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Planteamiento del problema

Comercialmente uno de los mejores equipos para la aplicación de las técnicas de barrido con electrodo en estudios de corrosión localizada, es la estación de trabajo para electroquímica del scanner modelo 370 de EG&G PAR. Este equipo utiliza el tradicional sistema de supresión de ruido tipo amplificador Lock-In, controlado por microprocesador y detector de fase automático, además, de contar con un oscilador interno de fase dual así como, control de ganancia por software. Otra de las características de este equipo reportada por el fabricante, es el índice de barrido máximo de 2 mm/s. Esto significa que el tiempo de barrido para una longitud de 25.4mm en el eje X de una muestra de 25.4 x 25.4 milímetros es de 25.4 s a la velocidad descrita. Si el paso en el eje Y se asume como de 5 μm , el numero de líneas exploradas será de $50,800 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ dando un total de 10,160 barridos sobre la superficie para su completa exploración. De tal forma que para hacer el barrido por cada línea toma un tiempo de 25.4 s por lo que el barrido total de la muestra toma un tiempo de $10,600 \times 25.4 \text{ s} = 269,240$ segundos, lo que viene a darnos aproximadamente 75 horas de barrido y medición (mas de 3 días).

Como podemos ver dos de los principales problemas para este equipo y otros más del mercado son, el sofisticado sistema para supresión de ruido eléctrico tipo Lock-In y el considerable tiempo de barrido de la muestra metálica bajo investigación.

Una alternativa apropiada para la solución a la supresión de ruido, es la aplicación de una técnica de supresión de ruido alternativa, menos sofisticada de menor costo e igualmente eficiente, que consiste en usar dispositivos electrónicos tanto analógicos como digitales que en conjunto forman un sistema que permita muestrear e integra digitalmente la señal medida para que, con el adecuado procesamiento por software se realice la diferenciación de la integración de los semiciclos positivos y negativos de la señal medida por SVET obteniendo así, la supresión del ruido que aparece de igual forma tanto para el ciclo positivo como negativo. Por otra parte la solución al considerable tiempo de barrido es hacer uso de un barrido óptico previo sobre la muestra bajo investigación y aplicar reconocimiento de imagen para, la detección de las coordenadas de las picaduras. Estas coordenadas posteriormente son tomadas por el sistema SVET de tal forma que este solo hace un barrido sobre las picaduras detectados consiguiendo con esto un ahorro en el tiempo de barrido.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Hacer uso de la instrumentación electrónica y otras herramientas como la instrumentación virtual que permitan caracterizar y medir de forma precisa y rápida la corrosión localizada.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Desarrollo de mecanismos e instrumentación electrónica que permita medir de forma precisa corrosión localizada.
 - i) Adaptación de un mecanismo X-Y
 - ii) Construcción de una unidad de potencia para control de motores del mecanismo X-Y
 - iii) Adaptación de unidad de control para mecanismo X-Y
 - iv) Uso y caracterización de un mecanismo óptico para lectura de CDs y su aplicación como mecanismo de vibración.
 - v) Diseño y construcción de un preamplificador (electrómetro diferencial)
 - vi) Uso de scanner óptico comercial para el procesamiento de imágenes.

- b) Determinación de los parámetros que afectan la medición precisa de corrosión localizada.
 - i) Tipos de ruido eléctrico que afectan al sistema
 - ii) Cálculo de tiempo de barrido para un sistema SVET comercial.

- c) Propuesta, diseño y desarrollo de una técnica de supresión de ruido simple e igualmente eficiente pero de menor complejidad que las actuales técnicas para supresión de ruido.
- d) Propuesta, diseño, y desarrollo parcial, de un método para minimizar el tiempo de barrido en un sistema de medición localizada SVET.

1.3 Hipótesis

Es posible desarrollar una metodología y la respectiva instrumentación para, medir y caracterizar de una forma precisa la corrosión localizada mediante el diseño de sistemas de medición electrónica analógica y digital, así como instrumentación obteniendo un equipo más rápido y menos complejo.

Capitulo 2. Marco teórico.

2.1 Corrosión por picadura.

La picadura es un ataque corrosivo extremadamente localizado que se manifiesta por la formación de hoyos en los metales. El ataque corrosivo de la picadura se da principalmente en aleaciones de aceros inoxidables y de aluminio. Estas picaduras pueden ser pequeñas o grandes en diámetro, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeñas. Las picaduras en ocasiones se presentan de forma aislada o muy cerca unas de otras dando la apariencia de una superficie rugosa en el metal (Mars G. Fontana Corrosión Engineering Third Edition 1986)

Generalmente una picadura se describe como una cavidad con un diámetro de superficie del mismo tamaño que su profundidad o menor. La picadura es una de las formas de corrosión mas dañina ya que por tan solo ocasionar una pequeña perdida de metal en la estructura tiene como consecuencia una falla estructural completa (G.S Frankel, The Ohio State University).

Las picaduras son difíciles de detectar debido a lo reducido de su tamaño además de que pueden estar cubiertas por otros productos de la corrosión además, son difíciles de medir cuantitativamente y difíciles de predecir por pruebas de laboratorio. En algunas ocasiones las picaduras requieren un largo tiempo (algunos meses o años) para poder ser vistas. Las picaduras son consideradas particularmente despiadadas por su forma intensa de corrosión provocando fallas estructurales

extremadamente repentinas. (Mars G. Fontana Corrosión Engineering Third Edition 1986).

Las picaduras como son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito, frecuentemente en condiciones neutras, cuando la capa pasiva es estable, se ha propuesto que la capa de oxido se repasiva continuamente. La presencia de iones dificulta la pasivación

La respuesta electroquímica de un metal a un potencial aplicado se representa en la Figura 2-1 (curva de polarización), donde se detallan las posiciones relativas del potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura (E_p) y el potencial de pasivación (E_R).

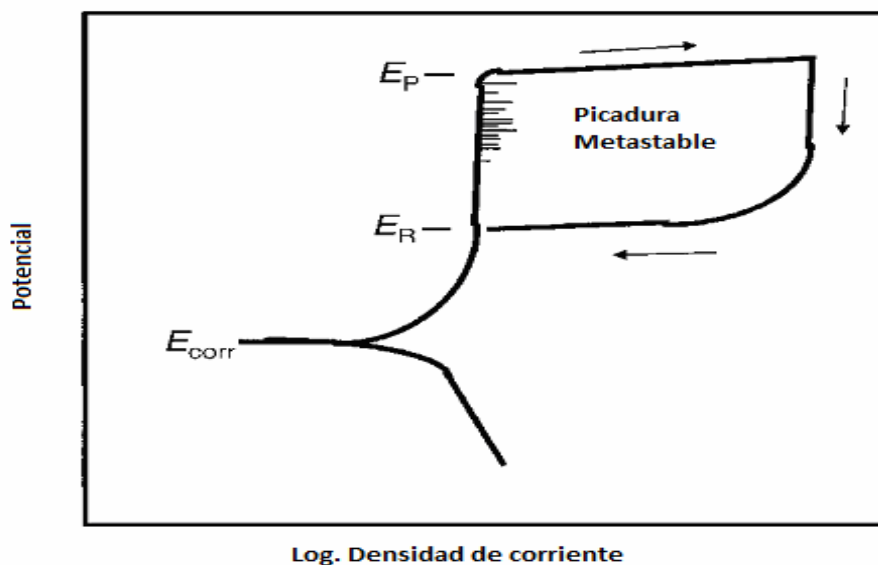


Figura 2-1. Curva de polarización para corrosión por picadura

Algunos autores sugieren que la picadura solo se inicia por arriba del E_p . Una vez iniciada la picadura se propaga a potenciales menores que E_p , pero mayores que el potencial de pasivación E_R , en el cual se repasivan. El E_p parece estar afectado por la concentración de oxígeno en la solución, variaciones moderadas de temperatura, y la presencia de elementos de aleación en forma de precipitados. Por ello, los autores sugieren que el E_p no debe ser utilizado como criterio para determinar la susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones (por ejemplo aluminio), aunque si para determinar el límite de protección catódica

El punto de iniciación de una picadura es un ánodo, el cual está rodeado de una matriz catódica, que provoca la disolución del metal. Donde el metal forma un hidróxido insoluble aumenta la acidez. La solución en la vecindad que corresponde a zona catódica es alcalina. Sin embargo, como la solución adyacente a la superficie catódica está expuesta a la solución, el grado de alcalinidad se mantiene en un grado de magnitud equivalente al de picadura. Un ejemplo esquemático en muestra en la Figura 2-2. Cuando aparece una picadura se observa que los productos insolubles de la corrosión forman una barrera física que actúa contra la difusión del oxígeno al ánodo. Mientras el cátodo tiene acceso al oxígeno de toda la solución.

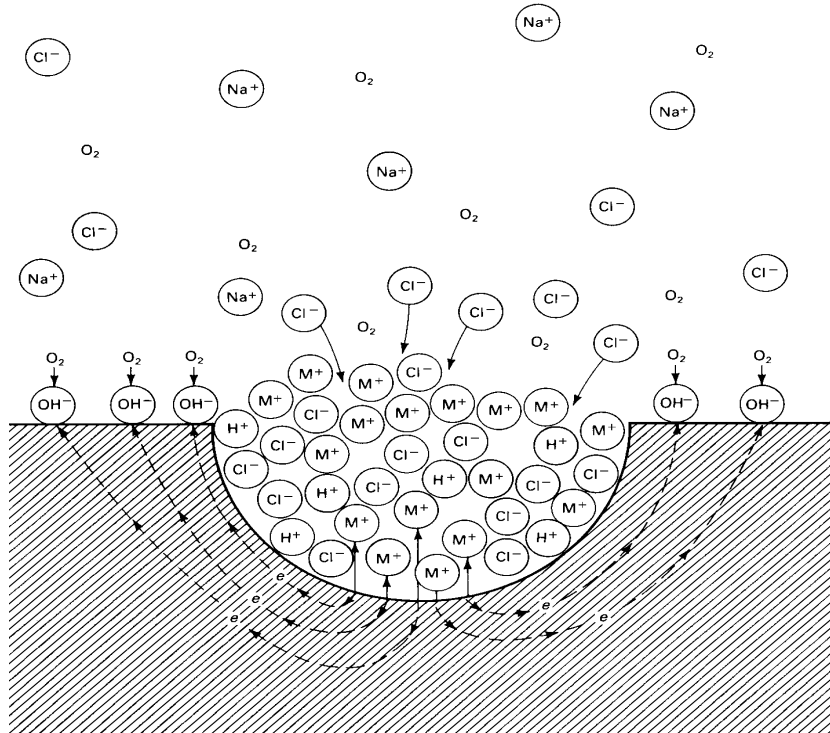


Figura 2-1. Mecanismo de corrosión de una picadura. El metal M se corroe en una disolución airada de NaCl, disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes.

Entre las causas mas comunes de formación de estas celdas locales pueden destacarse impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetalicos, grietas locales, heterogeneidades del medio, diferencias en la concentración, composición o velocidad, desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones.

Una vez producida la picadura e iniciado su avance, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella.

2.1.1 Etapas de la corrosión por picadura.

El desarrollo de una picadura se da en cuatro etapas, (1) rompimiento de la película pasivadora, 2) metástasis de la picadura, 3) crecimiento de la picadura y 4) muerte de la picadura. Cualquiera de estas etapas es considerada como críticas para el desarrollo de una picadura. Por ejemplo, una vez que la capa pasivadora se rompe e inicia la picadura, existe la posibilidad de que una picadura estable crezca. Por otra parte, las picaduras no podrán iniciar si no pueden desarrollarse o crecer por lo menos un tiempo corto. El estado pasivo es requerido para que ocurra la picadura pero algunos investigadores creen que los detalles de composición y estructura de la película pasiva juegan un papel mínimo en el proceso de la picadura. Esta visión se basa en la observación y la tendencia presente en la formación de la picadura. Además la formación de la picadura es crítica en aplicaciones parciales de predicción de fallas. Finalmente la etapa de metástasis de la picadura es la más importante ya que solo las picaduras que sobreviven a esta etapa tendrán un crecimiento estable (G.S Frankel, The Ohio State University).

2.1.2 Inicio de la picadura

El rompimiento de la película pasivadora y la comprensión detallada del inicio de la picadura, son fenómenos que aun no han sido totalmente estudiados. El rompimiento de la película pasivadora es un acontecimiento extraño que ocurre extremadamente rápido en una escala muy pequeña, haciendo que la observación directa sea extraordinariamente difícil. La película pasivadora es una capa protectora inerte de la superficie del metal que lo bloquea del medio ambiente aunque la

realidad es por supuesto, mucho más complicada ya que depende de la composición de la aleación, el medio ambiente, el potencial y la historia de la exposición del metal al medio corrosivo. Esta película tiene un rango de grosor, composición de estructura y protectividad. Las películas pasivadoras típicas, son delgadas y soportan cargas eléctricas extremadamente altas en el orden 10^6 a 10^7 V/cm. El paso de la densidad de corriente finita es evidencia de la reacción continua del metal dando como resultado un adelgazado de la película, disolución en el medio ambiente, o alguna combinación de las dos. La película pasivadora es la existencia de una estructura dinámica en donde su ruptura es crítica en el inicio de las picaduras. Las teorías para el rompimiento de la película pasivadora son categorizadas en tres mecanismos principales; el foco de la película pasivadora, rompimiento de la película y la absorción (H.-H. Strehblow, *Werkst. Korros.*, Vol 27, 1976), (H.-H. Strehblow, *Mechanisms of Pitting Corrosion, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, Ed., Marcel Dekker, 1995).

2.1.3 Metástasis de las picaduras.

Las picaduras en esta etapa son picaduras que inician y se desarrollan por un tiempo limitado antes de la repasivación. El crecimiento de las grandes picaduras Puede detenerse por una variedad de razones, las picaduras en este estado son consideradas con medidas en el orden de micrones y la vida de la mayoría es en el orden de segundos o menos tiempo. Es importante comprender. Es importante entender el estado de metástasis por que bajo condiciones seguras las picaduras continúan creciendo para formar grandes picaduras. Las picaduras en la etapa de

metástasis se forman a potenciales por encima del potencial de picadura (lo cual esta asociado al inicio de picaduras estables) y durante el tiempo de inducción antes del de picadura estable a potenciales sobre el potencial de picadura. Estos eventos son caracterizados por transitorios en el potencial en dirección activa de un circuito abierto bajo la aplicación de un potencial anódico. Estos transitorios son reportados en el acero inoxidable (G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion*, Vol 43, 1987), (N. Pessall and C. Liu, *Electrochim. Acta*, Vol 16, 1971), (P.C. Pistorius and G.T. Burstein, *Corros.Sci.*, Vol 36, 1994), y el aluminio (G.C. Wood, W.H. Sutton, J.A. Richardson, T.N.K. Riley, and A.G. Malherbe, *The Mechanism of Pitting of Aluminum and Its Alloys, Localized Corrosion*, R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, Ed., NACE, 1974). Individualmente los transitorios de las corrientes de las picaduras en el estado de metástasis pueden ser analizados por densidad de corriente de picadura y aproximaciones estadísticas que pueden ser aplicadas a grupos de picaduras en la etapa de metástasis. Esta en discusión que cuando las picaduras son pequeñas, estas son idénticas a las picaduras en metástasis y en efecto están en estado de metástasis (G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion*, Vol 43, 1987). Las picaduras estables son las que sobreviven a la etapa de metástasis y continúan creciendo en tanto, que, las picaduras en metástasis se repasivan y paran de crecer por alguna razón.

2.1.4 Crecimiento y estabilidad de las picaduras.

El crecimiento de la picadura depende de la composición del material, la composición electrolítica de la picadura y el potencial final de la picadura. La

característica de transportación de masa de la picadura influye en la cinética del crecimiento de la picadura a través de la concentración electrolítica de la picadura. La estabilidad de la picadura depende del mantenimiento de la composición electrolítica de la picadura y el potencial final del mismo que es, el mínimo suficiente para prevenir la repasivación del metal disuelto de la superficie. Entender el crecimiento y estabilidad de la picadura es esencial para asegurar la cantidad de los factores determinantes. El crecimiento de la picadura puede ser controlado por estos mismos factores que pueden limitar cualquier reacción electroquímica: proceso de transferencia de carga (activación), efectos ohmicos, transporte de masa o algunas combinaciones de estos factores. A potenciales altos, la cantidad del transporte de masa puede ser controlado. El transporte de masa determina la estabilidad de las picaduras incluso a bajos potenciales y por ende el control del medio ambiente de la pasivación. El crecimiento de la picadura disminuye por el control del tiempo debido a efectos ohmicos o transporte de masa. La cantidad de crecimiento de la picadura a menudo varía con t^{-n} donde n es aproximadamente igual a 0.5. Esta crece como una cubierta porosa que la esconde dificultando la inspección visual directa provocando que la severidad del ataque de corrosión por picadura sea encubierta con consecuencias catastróficas por falla estructural.

2.1.5 Fin de la picadura

A pesar de la naturaleza autocatalítica de la picadura, picaduras grandes, que son consideradas estables por algún criterio, pueden parar de crecer o morir. Como se

menciono previamente, si las condiciones del medio ambiente y el potencial de la disolución de las paredes de la picaduras no son lo suficientemente agresivas, la picadura se repasiva. El potencial final de la superficie de la picadura es bajo como resultado de un potencial ohmico de goteo asociado con el flujo de corriente fuera de la picadura. En este caso como la picadura depende de la longitud del camino ohmico y con esto el incremento de la resistencia ohmica. Por lo tanto, el camino del potencial de goteo ohmico provoca un decrecimiento de potencial local y por consiguiente un decrecimiento en la densidad de corriente con el tiempo, dando paso a una repasivación y fin de la picadura.

2.2 Técnicas de barrido con electrodo.

2.2.1 El proceso de la corrosión localizada

El fenómeno de la corrosión localizada en particular corrosión por picadura (pitting corrosión) es ampliamente investigado y discutido ya que cuando un material es atacado por este tipo de corrosión se debilita su resistencia, lo que conlleva a fallas estructurales en los sistemas donde se aplican materiales que han sido o pueden ser atacados por corrosión por picadura.

Para estudiar y medir la corrosión se hace uso de técnicas electroquímicas. Estos métodos son de tipo analíticos cuantitativos, que basan sus metodologías en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica (Skoog Douglas A, Holler F. James, Hieman Timothy, Principios de Análisis Instrumental). Para el estudio y evaluación de la corrosión los métodos y

técnicas comunes de la electroquímica son los de polarización potenciométrica y voltametría cíclica. Por desfortuna si lo que se desea es la evaluación de corrosión localizada existe una limitante en estos métodos, ya que solo permiten la medición del proceso cinético de un electrodo uniforme (R. Oltra CNRS- Université de Bourgogne, France) en donde los valores de corrientes y potenciales obtenidos con estas técnicas se refieren a toda el área del electrodo de trabajo (A.C. Bastos, A.M. Simões, M.G. Ferreira 2003), y no, a la medición del proceso cinético heterogéneo como el caso de la corrosión localizada en donde, la distribución de valores de corriente y potencial son a lo largo de la superficie del electrodo de trabajo de forma puntual, de donde, reciben el nombre de corrientes y potenciales localizados.

2.2.2 Técnicas de la electroquímica locales que permiten el mapeo de corrientes eléctricas.

Como ya sabemos, la corrosión localizada es un proceso cinético heterogéneo en donde las corrientes y potenciales se dan de forma puntual con dimensiones micrométricas en la superficie de un metal, por lo que si usamos microelectródos es posible, aplicando técnicas electroquímicas, la medición de corrientes y potenciales en dimensiones de superficies micrométricas. Ahora bien, la medición anterior solo corresponde a un punto de la superficie de la muestra y lo que queremos saber es que pasa en toda la superficie de la muestra y detectar corrosión localizada. Por ello se realiza un barrido, con el microelectrodo sobre la superficie de la muestra, con la finalidad de poder medir todos los puntos posibles en la muestra a analizar.

Del método mencionado en el párrafo anterior surgen, las técnicas electroquímicas conocidas como técnicas de barrido con electrodo, las cuales permiten la evaluación de la corrosión localizada. Los trabajos pioneros en este rubro fueron realizados por Thornhill e Evans quienes desarrollaron un método para la medición de la distribución de potencial sobre un electrodo de hierro (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006) El sistema empleado por Thornhill e Evans se muestra en la Figura 2-3. Este consiste de dos electrodos de referencia idénticos en solución (cloruro de plata para soluciones salinas y sulfato de mercurio para soluciones no cloradas). Uno de los electrodos permanece fijo (electrodo referencia B), a una distancia de la superficie de la muestra (espécimen, electrodo de trabajo) mientras que el otro electrodo (electrodo de referencia A) es móvil y posicionado en diferentes puntos del espécimen haciendo así un barrido con el sobre el espécimen. El electrodo A se encuentra conectado en serie con el electrodo B a través de un potenciómetro y con la ayuda de un galvanómetro es posible medir el flujo de corriente para los diferentes puntos del barrido con el electrodo A. El poder de la técnica propuesta por Evans y Thornhill fue demostrado por Agar y Evans (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006), quienes hicieron un mapeo la distribución de potencial a través de una muestra de zinc parcialmente inmersa en la disolución. Mostraron las reacciones catódicas aisladas al área del electrodo en cada punto del barrido con el electrodo A de la Figura 2-3. Agar y Evans, también presentaron un método para el cálculo la distribución de corrientes locales de las líneas equipotenciales que se

presentan ver la Figura 2-3. Esta técnica es considerada el principio básico y punto de partida para las técnicas modernas de barrido con electrodo.

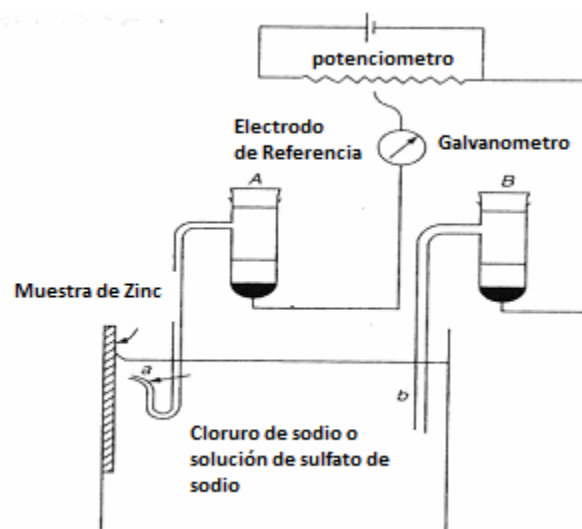


Figura 2-3. Aparato usado por U.R. Evans para medir la distribución de potencial con un electrodo de zinc.

2.2.3 Técnicas de barrido con electrodo para mapeo de corrientes locales y potenciales.

Las técnicas de barrido con electrodo para mapeo de corrientes locales y potenciales, utilizadas para la evaluación e investigación de corrosión localizada son tres: la Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia (en inglés se le cita como Scanning Reference Electrode Technique SRET), la Técnica de Barrido con Electrodo Vibrante (en inglés se le cita como Scanning Vibrating Electrode Technique SVET) y la técnica de Impedancia de Espectroscopia Electroquímica Local (en inglés se le cita como Local Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS).

2.2.3.1 Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia SRET.

Con la técnica SRET es posible medir la distribución de potencial en solución debido al flujo de corriente ocasionada por corrosión localizada. SRET permite al investigador cuantificar densidades de corriente locales de la superficie de una muestra metálica (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006). Con el paso de los años se han desarrollado dos métodos para hacer mediciones locales con electrodo de referencia. El primer método es similar al de Evans. Un electrodo simple hace un barrido muy cercano a la superficie de una muestra metálica que se desea analizar. Este electrodo mide el potencial como función de la posición relativa a un electrodo estacionario a varios micrometros de la superficie de la muestra. Un diagrama de este aparato se muestra en la Figura 4 en donde, los datos de potencial son adquiridos por un control computarizado en donde un medidor electrónico mide la diferencia de potencial entre el electrodo de barrido y electrodo estacionario.

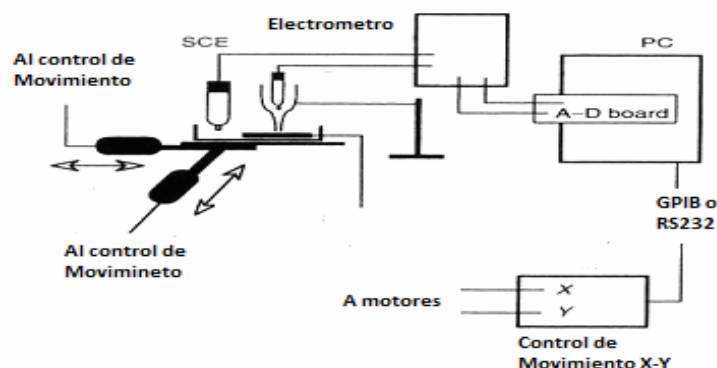


Figura 2-4. Diagrama de un sistema comúnmente usado para la implementación de la técnica SRET. La configuración muestra un electrodo de referencia estacionario para la medición de potencial.

El segundo método utiliza una configuración con dos electrodos que consisten de dos alambres fijados con resina epoxy a una distancia conocida entre ellos (Figura 2-5). Con esta prueba de dos electrodos se hace un barrido a la superficie de la muestra para analizar la diferencia de potencial entre los dos electrodos que es registrada por un sistema de adquisición de datos. En este segundo método es posible el uso de un electrodo de referencia estacionario si se desea un control de potencial de la muestra en análisis.

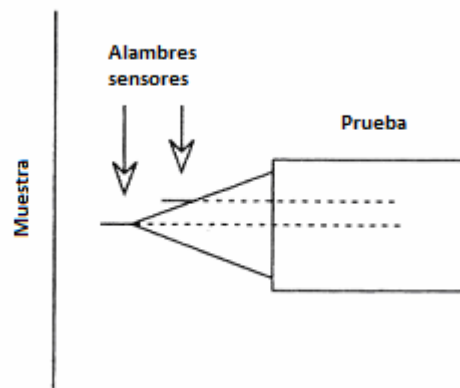


Figura 2-5. Prueba con dos electrodos usada por investigadores para la medición de distribución de potencial de forma localizada.

Los resultados en voltaje pueden ser analizados para obtener una conclusión cualitativa acerca del proceso de corrosión. Por ejemplo, localización de sitios anódicos y catódicos, defectos en la capa de protección en el material analizado o áreas de actividad relativa.

Idealmente es posible saber que sucede de forma más cuantitativa de lo que ocurre en la superficie de la muestra metálica con las intensidades de corriente local. Para

la configuración de SRET con un solo electrodo de barrido los datos de potencial pueden ser convertidos a densidades de corriente con el uso de un alambre calibrado. Este alambre puede ser de un metal noble que es situado a un lado de la muestra con resina epoxy. En ambos casos con el uso del método de un electrodo o dos electrodos el investigador convierte los datos de potencial medidos con SRET a densidades de corriente. Por ejemplo, midiendo el potencial sobre el alambre calibrado como función de la corriente aplicada una curva de calibración puede ser generada para distintas distancias de separación. Multiplicando los potenciales pico en el experimento de barrido por una pendiente apropiada de la curva de calibración. El resultado es una aproximación de la densidad de corriente local. Para el caso de una prueba con dos electrodos la intensidad de corriente local (i_{local} , A/cm²) en cualquier punto de la solución puede ser obtenida con la relación de la ecuación 2.1

$$i_{local} = \frac{\Delta V_{probe} \sigma}{l} \text{ (Ecuación 2.1)}$$

2.2.3.1.1 Aplicaciones

El sistema SRET es usado ampliamente en una variedad de investigaciones de corrosión localizada entre las que se encuentra, corrosión por picadura intergranular y galvanica en diferentes metales y soldaduras, estudio de inhibidores de.

2.2.4 Técnica de barrido con electrodo vibrante SVET.

El objetivo de SVET es el mismo que el de SRET la medición y determinación de la distribución de corriente en solución de una muestra metálica. SVET presenta un avance importante con respecto a SRET y es su característica de rechazo al ruido eléctrico que permite la medición de corrientes mas pequeñas que las que se pueden medir con SRET (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006). De hecho SVET no fue usado inicialmente en corrosión sino en neurología como un método para medir la respuesta en impulsos nerviosos de un axón (El **axón** o **cilindroeje** es una prolongación filiforme de la célula nerviosa, a través de la cual viaja el impulso nervioso de forma unidireccional, y que establece contacto con otra célula mediante ramificaciones terminales). En el campo de la corrosión los trabajos pioneros con esta técnica datan los años 70. se le reconocen a Isaacs (A.C. Bastos, A.M. Simões, M.G. Ferreira 2003). La técnica SVET es conocida también como barrido con prueba vibrante (SVP) o prueba de densidad de corriente (CDP).

SVET basa su operación en la medición con un electrodo vibrante del gradiente de potencial libre que aparece en la superficie de un metal corroído. Este gradiente principalmente es debido al flujo iónico que pasa a través del electrolito hacía las partes catódicas de la superficie metálica. La vibración mecánica del electrodo de SVET permite la medición de pequeñas magnitudes de potencial de c.a. con frecuencias iguales a la frecuencia de vibración y proporcionales a la densidad de corriente iónica. El barrido de la superficie metálica permite la localización de los defectos de la superficie provocados por corrosión localizada.

En SVET la prueba se encuentra vibrando ya sea verticalmente u horizontalmente con respecto a la superficie de la muestra para medir individualmente los componentes escalares de la corriente, o en ambas direcciones simultáneamente para medir vectores de corriente de dos dimensiones. La vibración se consigue con dos transductores piezoeléctricos, dispuestos en forma paralela al electrodo o prueba. Al aplicar un voltaje de CA los dos piezoeléctricos empiezan a flexionarse en la dirección de interés verticalmente u horizontalmente. El concepto es mostrado en la Figura 2-6.

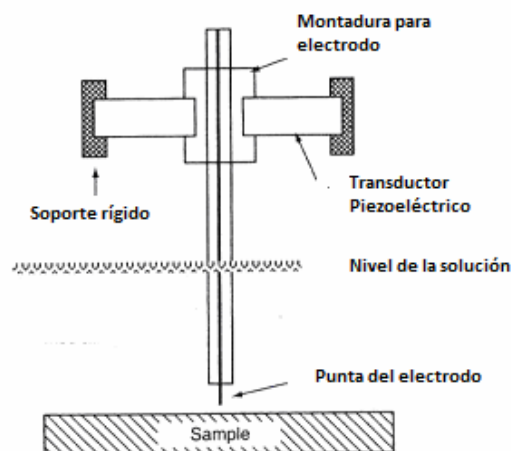


Figura 2-6. Diagrama conceptual de un mecanismo de vibración para electrodo con PZT usado en la técnica SVET.

Un pequeño alambre de platino aislado que actúa como prueba y se le coloca entre dos vibradores piezoeléctricos (esta forma es sugerida por Isaacs). Aplicando un voltaje a los piezo transductores (PZT), el electrodo se refleja en dirección vertical (de forma normal a la superficie de la muestra metálica a analizar). La Figura 2-7 muestra un diagrama esquemático de un mecanismo para hacer vibrar un electrodo

en ambas direcciones x e y. La Figura 2-8 muestra un diagrama de un sistema típico para la implementación de la técnica SVET.

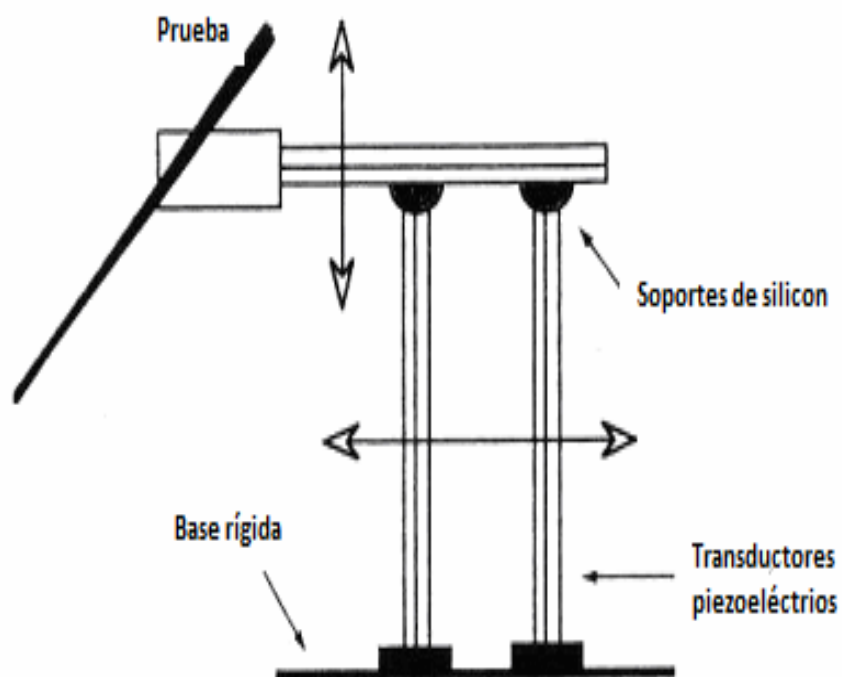


Figura 2-7. Diagrama de un mecanismo vibratorio para un electrodo aplicado en la técnica SVET para, mediciones de potencial vertical y horizontalmente de la superficie de la muestra.

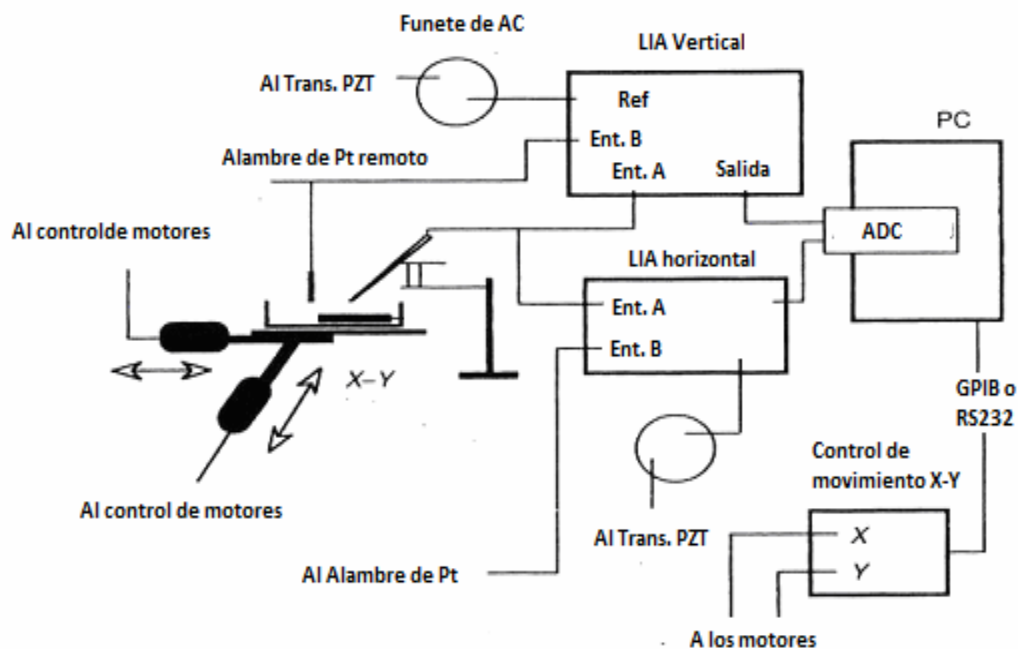


Figura 2-8. Aparato comúnmente usado para aplicar la técnica SVET para la medición de componentes de corriente normal y horizontal a la superficie de la muestra.

Como se menciona en el primer párrafo la principal característica de SVET con respecto a SRET es que permite un mayor rechazo al ruido eléctrico (S/N), ya que mientras que con la técnica SRET solo se pueden hacer mediciones eléctricas limitadas a 200 μV debido, a los niveles de ruido (6, 9). Con SVET las mediciones eléctricas son en el orden de 5 μV . Este gran aumento en la sensibilidad se alcanza, convirtiendo el gradiente de potencial medido a una señal de CA de frecuencia conocida (en la punta del electrodo). Con esto se pudo hacer uso de equipo electrónico como amplificadores tipo Lock-In (LIA) capaces de hacer mediciones de señales eléctricas inmersas en ruido. LIA puede medir con éxito potenciales en la punta del electrodo en el orden de μV con un cociente señal/interferencia (S/N) más bajos de -60dB.

Para el cálculo de la densidad de corriente de superficie Isaacs describió la ecuación 2.2.

$$\phi(x, y) = \frac{I}{2\pi k} \left[\frac{1}{(x^2 + y^2 + h^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(x^2 + y^2 + (h + d)^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Donde I es la corriente de superficie, k la conductividad de la solución, x e y las coordenadas cartesianas de la ubicación de la punta del electrodo en la superficie de la muestra metálica, h la distancia de separación entre el electrodo y la superficie de la muestra y d el desplazamiento del electrodo causado por la vibración. Por medio de la ecuación 2.2 se pueden formar mapas de la distribución de corrientes de la superficie de la muestra.

Las ecuaciones 2.3 y 2.4 son usadas para obtener la densidad de potencial (V) y la densidad de corriente (i) respectivamente, en cada punto donde es posicionado el electrodo en la superficie de la muestra (A.C. Bastos, A.M. Simões, M.G. Ferreira 2003).

$$V = \frac{I\rho}{2\pi dl} \quad \text{Ecuación 2.3} \quad i = \frac{I}{4\pi r^2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Para la ecuación 2.3 V es el potencial, I la intensidad de corriente de la fuente, ρ la resistividad de la solución y d la distancia de separación entre la punta del electrodo y la superficie de la muestra. Para la ecuación 2.4, i es la densidad de corriente, I la

intensidad de corriente de la fuente proveniente de un microelectrodo de calibración, y r la distancia del la punta del electrodo vibrante y la superficie de la muestra. La Figuras 2-9 muestran una representación esquemática del potencial y la distribución de corriente en la solución sobre la superficie de la muestra metálica. Mientras que en la Figura 2-10 podemos ver una representación esquemática del uso de un microelectródo de calibración como fuente de corriente para poder hacer uso de la ecuación 2.4

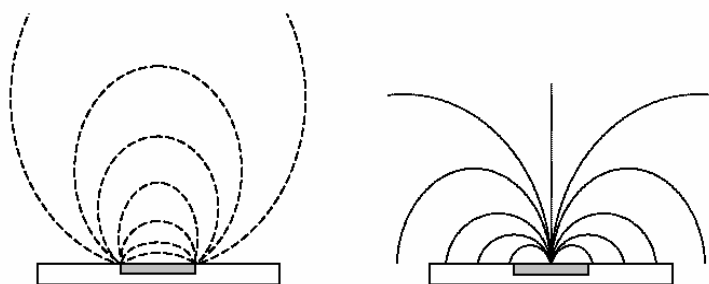


Figura 2-9. Representación esquemática de corrosión localizada. La imagen izquierda muestra las líneas de potencial y la imagen izquierda las líneas de corriente. El rectángulo central representa el ánodo y el resto del área es considerado el cátodo.

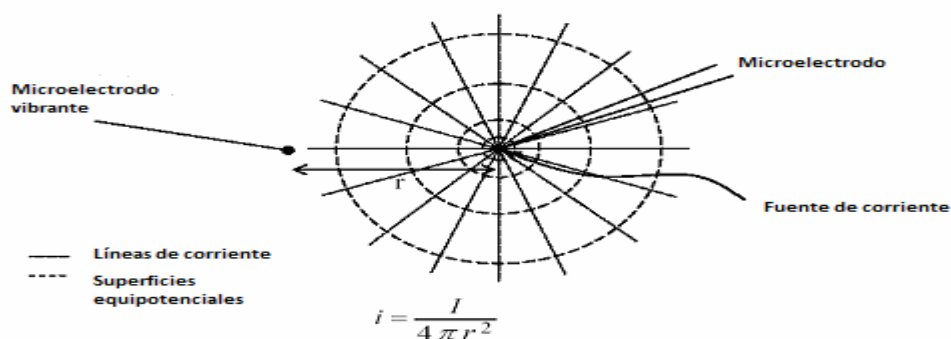


Figura 2-10. Representación esquemática de la punta de un electrodo usado como fuente de corriente puntual para calibración.

2.2.4.1 Aplicaciones.

SVET es usado extensivamente para la investigación de corrosión localizada, corrosión galvánica, recubrimientos, inhibidores, interfaces y límites de grano, partículas de segunda fase, corrosión por esfuerzo y corrosión microbiana.

2.2 Características de los elementos y sistemas usados para la aplicación de las técnicas de barrido con electrodo.

2.2.1 Posición del electrodo con respecto a la superficie de la muestra.

En ambos métodos SRET o SVET, con uno o dos electrodos, para el caso de SRET se da la sensibilidad a la distribución de corriente local dependiendo de varios factores.

Uno de los factores es la distancia de separación del electrodo o prueba con dos electrodos, en donde para una mayor sensibilidad el electrodo o electrodos deben estar tan cerca de la muestra a analizar como sea posible, ya que el voltaje de la prueba está en función de la distancia de separación entre la muestra y la prueba cuando es medido con puntas de alambre de 10^{-4} cm² en el área de la punta.

Sin embargo para esta distancia el potencial de la punta puede interferir con la distribución de corrientes locales. Si la punta está demasiado cerca de la superficie

de la muestra. La regla general es que la punta de la prueba solo puede tener una cercanía con la superficie de la muestra de la misma dimensión de la medida externa de la punta del electrodo. Es importante hacer el diámetro de la punta del electrodo tan pequeño como sea posible para poder minimizar la separación entre la punta y la superficie de la muestra metálica (pueden ser usados electrodos de aplicación biomédica).

Ahora bien debe tenerse la precaución de elegir el diámetro de la punta del electrodo de tal forma que no debe de ser muy pequeño ya que el diámetro del electrodo incrementa el ruido asociado con las mediciones.

Una solución para la eliminación de este ruido considerado ruido espectral es su reducción con circuitos amplificadores electrónicos LIA mas sin embargo entre mayor sea el ruido eléctrico asociado a las mediciones mayor será la incertidumbre en la medición.

2.2.2 Sistema X-Y.

Los sistemas usados para el barrido con el electrodo son sistemas para movimiento en dos dimensiones, movimientos X-Y. El movimiento o desplazamiento en ambos ejes se consigue con servo motores o motores a pasos. El desplazamiento en ambos ejes permite barrer con el electrodo un área cuadrada de la muestra metálica que se desea analizar y con la ayuda de equipos de electro medición se puede

obtener un mapeo de la distribución de potencial en solución de la superficie de la muestra.

Los datos de potencial obtenidos pueden ser graficados en forma de mapas de contorno de tres dimensiones en donde los ejes X-Y son de posición y el eje Z representa el voltaje o potencial (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006). Si se usan servomotores será necesaria la aplicación de un sistema de control de lazo cerrado, mientras que el uso de motores a pasos implica un control de lazo abierto. La mayoría de los sistemas usados para implementar SRET o SVET tanto de hechura casera como comercial son desarrollados con motores a pasos por su relativa simplicidad de control y extrema exactitud.

2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica local EIS.

La espectroscopia de impedancia local es una técnica no destructiva ampliamente usada en sistemas electroquímicos. En resumen la técnica consiste en aplicar una señal senoidal con una tensión en el rango de milivoltios (mV), entre la muestra que se investiga y un electrodo de referencia distante. Los datos generados por EIS se obtienen directamente de la función de transferencia entre el voltaje de referencia y a la respuesta en corriente del electrodo como función de la frecuencia aplicada. Debido a que en esta técnica es usada la respuesta en corriente del electrodo, se tiene como resultado una medición promedio-superficie en el caso de electrodos no uniformes debido, a por ejemplo, a defectos o corrosión por picadura que pueden

aparecer cuando se analizan los datos de EIS, si las constantes de tiempo para procesos individuales ocurren en la superficie no son bien separados en el dominio de la frecuencia, o la corriente de alguno de los procesos es particularmente baja. De este modo un método para generar impedancia local es deseable para, investigar los procesos locales debido a las partículas de segunda fase, heterogeneidades de superficie o límite de grano. Inicialmente para la generación de datos de impedancia local se usaba un microelectrodo que contiene un electrodo de referencia y uno de tipo contador. Esta prueba era usada para polarizar la muestra localmente como función de la frecuencia. Haciendo un barrido con este microelectrodo a través de la superficie de la muestra a una distancia aproximada de $30\mu\text{m}$, con la misma técnica usada en SRET o SVET es posible generar datos de EIS para áreas discretas de la superficie de la muestra. Los resultados obtenidos arrojan diferencias cualitativas de defectos de capa y otras heterogeneidades no cuantitativas. Los datos de EIS producidos por estos métodos, se debe en parte, a la inhabilidad de confinar la corriente al área de interés. Por otra parte la impedancia de entrada de los microelectródos es relativamente alta y la corriente tiende a fugarse a las áreas de baja impedancia de la superficie de la muestra, también la alta impedancia de los electrodos limitan la sensibilidad de la técnica.

Las aplicaciones para EIS o LEIS son en la investigación de partículas de segunda fase, defectos de capa y corrosión por picadura.

2.4 Ruido eléctrico en las técnicas de barrido con electrodo.

El ruido eléctrico se considera como una variable perturbadora no deseable en cualquier sistema. El ruido eléctrico para los sistemas electroquímicos es muy perjudicial ya que invade y se superpone con gran magnitud a las señales eléctricas que se obtienen como resultado de los sistemas electroquímicos (relación señal a ruido S/N), las cuales son débiles y pequeñas con respecto a la señal de ruido. Una vez que se tiene una señal con ruido el problema es poder determinar que parte de la señal medida es útil y cual es ruido, de aquí que uno de los mayores trabajos en la instrumentación electroquímica, es poder medir señales de magnitudes pequeñas de tensión y corriente libres de ruido eléctrico (Federico Miyara, Luis A. Lahoz Introducción al análisis frecuencial y al ruido eléctrico Tercera Edición - Año 2003).

2.4.1 Clasificación General de fuentes de ruido en la instrumentación electroquímica

Las principales fuentes generales para el ruido eléctrico en los sistemas electroquímicos son las siguientes.

Ruido errático: Incluye el ruido atmosférico y el ruido espacial, es consecuencia entre otras causas de la ionización y recombinación de moléculas gaseosas por acción de la radiación solar, cósmica, campos eléctricos intensos, etc. afecta principalmente las transmisiones inalámbricas.

Ruido producido por el hombre: comprende la radiación electromagnética emitida por artefactos empleados por el hombre. En general se origina en mutaciones;

chispas o emisión voluntaria o involuntaria de radiofrecuencia. También incluye las perturbaciones ocasionadas por la modificación de la carga en sistemas de alimentación y por filtrado insuficiente en las fuentes de corriente continua que rectifican una corriente alterna. Este último es el clásico zumbido a la frecuencia de línea en los amplificadores de audio.

Ruido de circuito: Es el ruido inducido por los propios elementos del circuito y se debe a los fenómenos físicos que tiene lugar en ellos. Por ejemplo la agitación térmica de los electrones en las resistencias (que da origen al ruido térmico), las pequeñas variaciones de temperatura con el tiempo, la naturaleza discreta de las cargas que atraviesan una barrera de potencial en los dispositivos electrónicos y la fluctuación de conductancia en los contactos imperfectos.

2.4.2 Tipos y fuentes de ruido presentes en técnicas de barrido con electrodo SRET y SVET

El rango micrométrico (1 a 100 μ m) que existe entre la distancia de la punta del electrodo y la superficie de la muestra en las técnicas de SRET y SVET da como resultado la aparición de magnitudes de potencial muy pequeñas (en el orden de μ V) que como hemos visto al ser medidos correctamente permiten evaluar y detectar corrosión localizada. Desafortunadamente una de las problemáticas importantes a la hora de hacer las mediciones de potencial es que al ser tan pequeños estos potenciales fácilmente son invadidos y perturbados por potenciales ajenos de mayor

magnitud considerados como ruido eléctrico, por lo que las mediciones de potencial están estrechamente relacionadas con el cociente señal ruido S/N.

EL ruido en los sistemas electroquímicos se puede dividir en dos grupos principales clasificados como ruido interno y ruido externo.

2.4.2.1 Ruido interno

El ruido interno es igual al ruido de circuito definido en 2.3.1 solo que el descrito en la sección anterior se refiere al ruido de los circuitos electrónicos utilizados en instrumentación electroquímica. El ruido interno de los sistemas electroquímicos es conocido como ruido electroquímico (EN). Del ruido electroquímico al igual que el ruido en electrónica se tienen tres tipos principales, ruido térmico (Termal noise), ruido de emisión (Shot noise) y ruido intermitente los cuales, se deben principalmente a varios tipos de fluctuaciones en cada uno de los tipos (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006).

.

2.4.2.1.1 Ruido Térmico

En el caso específico de las técnicas de barrido con electrodo este es por consecuencia de la naturaleza y propiedades de la interfase electrodo / solución en la cual se da un intercambio de flujo de corriente en ambas direcciones apareciendo en este intercambio algunas reacciones electroquímicas no deseadas que generan corrientes que fluctúan aleatoriamente. La aparición de estas corrientes se debe al electrolito o a impurezas en el material del electrodo. Este ruido es conocido como

ruido térmico o Jonson en honor a quien lo observo por primera vez en 1926 (Philippe Marcus , Florian Mansfeld , Corrosion science And Engineering 2006).

.

2.4.2.1.2 Ruido de emisión (Shot noise)

Este tipo de ruido fue observado primeramente por Schottky en tubos al vacío se debe al flujo de una corriente media I de portadores con carga q que cruza en tiempos muy cortos una barrera de potencial como la que aparece en las junturas semiconductoras, este flujo origina una corriente de ruido que recibe el nombre de ruido de emisión (Shot noise) y tiene la forma de rizo o picos que se montan sobre una señal eléctrica medida. Este ruido también es conocido como ruido tipo rizo.

2.4.2.1.3 Ruido $1/f$. (Flicker noise)

Este tipo de ruido fue observado por primera vez por Jonson en 1925 e interpretado por Schottky en 1926. El ruido de parpadeo o intermitente (Flicker) ocurre en la mayoría de los dispositivos electrónicos y en una amplia variedad de sistemas incluyendo los electroquímicos. En el caso de semiconductores el ruido $1/f$ se origina en la superposición de fenómenos elementales caracterizados por una única constante de tiempo. Algunos de ellos son la captura y recombinación de portadores en trampas superficiales y volumétricas, fluctuaciones de movilidad de portadores debido a variaciones de simetría cristalina por impurezas, y minúsculas fluctuaciones térmicas. El ruido de parpadeo llamado así debido a que su densidad espectral crece, por debajo de 1000 Hz, al disminuir la frecuencia. También es llamado ruido en exceso o ruido de semiconductor, habiéndosele atribuido diversos orígenes, entre

ellos los procesos aleatorios de generación-recombinación térmica de pares electrón hueco.

En el caso específico de sistemas electroquímicos la razón verdadera de la presencia de ruido $1/f$ no es clara, pero esta asociada al flujo de corriente en los sistemas.

2.4.2.2 Fuentes de ruido interno en los sistemas electroquímicos.

Son varias las fuentes de ruido electroquímico identificadas en los sistemas de corrosión, en donde algunas de ellas aparecen en todos los sistemas y otras son específicas del sistema bajo investigación. Las fuentes de ruido electroquímico son debidas principalmente por diferentes tipos de fluctuación entre ellas están las siguientes, por fluctuación de la concentración de las especies en la interfase metal electrolito, fluctuación por morfología de la superficie, fluctuación por actividad del metal-electrodo y fluctuación en la actividad de la superficie del electrodo.

2.4.2.3 Ruido externo o interferencia

Su fuente de generación es el ruido producido por el hombre, todo sistema Electroquímico es afectado por este tipo de ruido siendo este el de mayor magnitud y por consiguiente el mas perjudicial. Las principales fuentes conocidas para el ruido externo son por influencia eléctrica o magnética de los mismos componentes del sistema eléctrico en la instrumentación utilizada en la medición y control del sistema electroquímico incluyendo la parte electroquímica, electrodos y alambrado. El ruido

externo puede ser de tipo intermitente, periódico y aleatorio Philippe Marcus , Florian Mansfeld 2006)

Capítulo 3. Materiales y Métodos

3.1 Desarrollo de mecanismos e instrumentación electrónica que permita medir de forma precisa corrosión localizada.

En la realización de este trabajo doctoral se dio la necesidad de diseñar y construir en laboratorio los componentes requeridos de instrumentación y prueba que nos permitieron validar una nueva técnica de supresión de ruido así como una mejora al tiempo de barrido con la técnica SVET. En esta sección se encuentra la descripción de los componentes desarrollados como son: el mecanismo X-Y, unidad de control para el mecanismo X-Y, unidad de potencia, mecanismo de ajuste y vibración, amplificador tipo Lock-In, el preamplificador y el equipo de pruebas y calibración utilizado para la validación de las propuestas para reducción de ruido eléctrico y mejora en el tiempo de barrido.

3.1.1 Sistema SVET

Un sistema SVET permite, la medición de intensidades de corriente eléctrica locales en superficies de metales activos inmersos en soluciones electrolíticas. El método se basa en la medición de potenciales extremadamente pequeños que existen en la solución debido al flujo de corrientes iónicas originadas por las reacciones electroquímicas que ocurren en las superficies activas de los metales. El principio de este método es hacer un barrido en la superficie de un espécimen corroído con un electrodo que se encuentra vibrando. La Figura 3-1, el esquema básico de un sistema SVET.

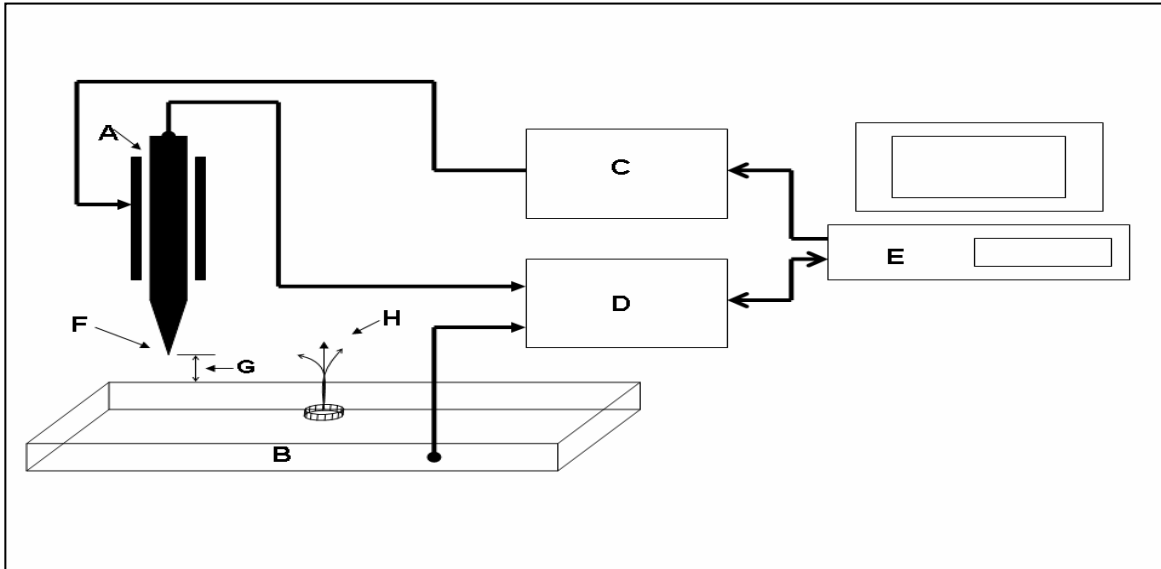


Figura 3-1. Sistema SVET básico.

El potencial del electrodo vibrante es medido con respecto a un electrodo de referencia para obtener, diferencias de potencial en los límites del área de vibración del electrodo, con las que se determina la corrosión por picadura. En el campo de la corrosión el método es aplicado para el estudio de fenómenos de corrosión localizada como corrosión por picadura (pitting), intergranular o galvánica, ya que con ella es posible medir densidades de corriente local. Este subcapítulo detalla los componentes y sistemas desarrollados y empleados para la conformación del prototipo de sistema SVET desarrollado en este trabajo doctoral. Los cuales Retomando la Figura 1. Son:

- A. Electrodo y mecanismo de vibración.
- B. Mecanismo (movimiento) X-Y.

- C. Control para mecanismo de vibración.
- D. Instrumentación electrónica.
- E. Computadora para medición y control del sistema.

Además, la Figura 1 también muestra:

- F. Punta del electrodo (diámetro).
- G. Distancia entre punta del electrodo y muestra metálica.
- H. Flujo iónico

3.1.1.1 Mecanismo X-Y y adaptación para SVET.

El mecanismo o movimiento X-Y permite hacer el barrido sobre la muestra metálica bajo medición, desplazando el electrodo vibrante sobre la misma y cubriendo el área de la cual se desea saber la densidad de corriente por picadura. Este mecanismo debe cubrir las necesidades de alta resolución en su movimiento tanto para el eje X como Y, ya que, entre mayor resolución se tendrá un mejor barrido. Esta resolución esta relacionada con el diámetro de las picaduras de las cuales se requiere hacer medición de potencial entre mas pequeña la picadura el paso en los movimientos X-Y deberá ser mas corto para poder así hacer un buen barrido y no dejar escapar picaduras en el proceso.

3.1.1.2 Mecanismo X-Y empleado.

El sistema de movimiento X-Y de precisión empleado es controlado por computadora con software propio. El desplazamiento es efectuado por dos motores a pasos que permiten movimientos lineales en el eje X y el eje Y, los motores son motores a pasos de tipo unipolar. En la Figura 3-2, se aprecia el sistema de movimiento empleado en este trabajo, así como algunas de las partes que lo integran como son, los motores y los tornillos a los que se encuentran acoplados.

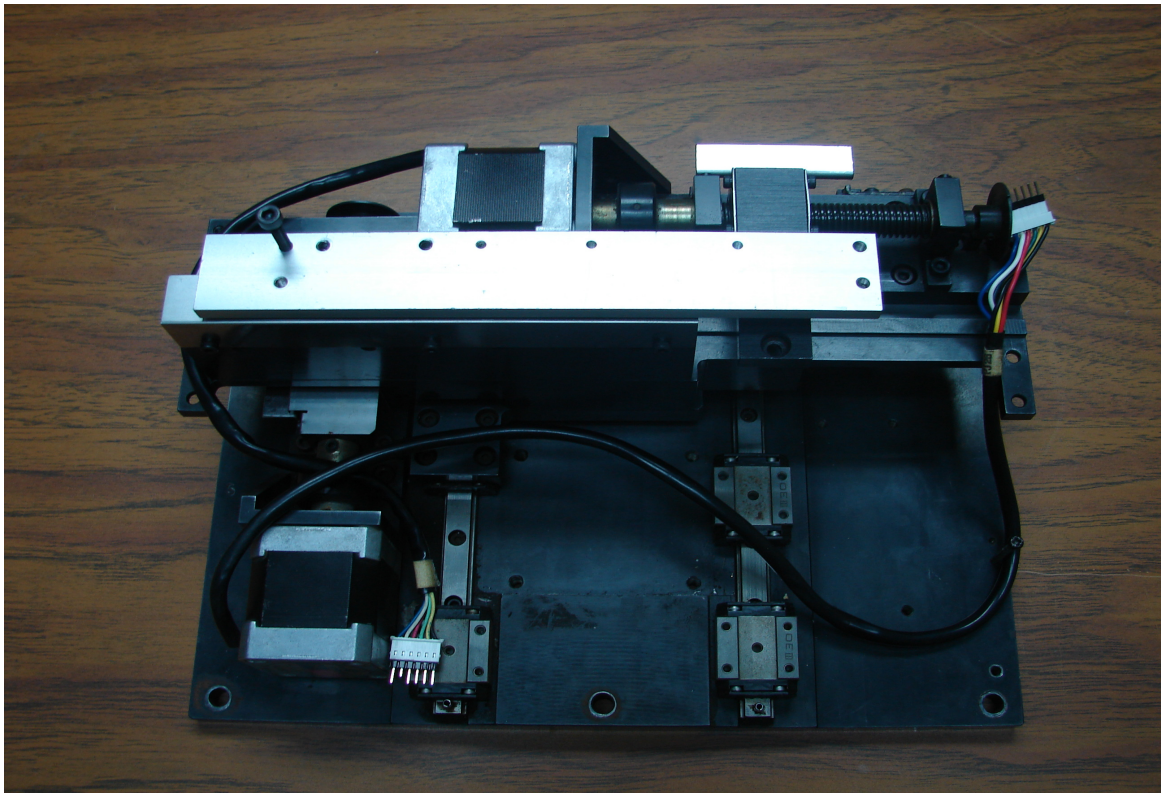


Figura 3-2. Sistema X-Y.

Los motores del sistema tienen un movimiento angular de 0.9° por paso, estos motores están acoplados a tornillos los cuales para el desplazamiento angular por paso permiten un desplazamiento lineal de $5.31\mu\text{m}$ para cada paso de los motores. La Tabla 3-1 agrupa las características del mecanismo X-Y.

Tabla 3-1
Mediciones dimensionales al sistema X-Y.

Tipo de Movimiento	Desplazamiento	
	Eje X	Eje Y
Desplazamiento Lineal/P	5.31 μm	5.31 μm
Desplazamiento Angular/P	0.9°	0.9°

3.1.2 Unidad de control de control para el mecanismo X-Y.

La unidad de control para el mecanismo X-Y, es un sistema de control electrónico proporcional abierto ya que se trata del control de motores a pasos de los cuales no se requiere una realimentación hacia el sistema de control. La unidad de control usada manipula los motores del sistema por medio, de una interfaz USB acoplada a una computadora para uso personal y software diseñado específicamente para este propósito logrando así, la automatización del sistema. Las dimensiones de la muestra metálica para ser analizada puede ser 10mm × 10mm hasta 20.5mm × 20.5mm. La Figura 3-3 muestra la tarjeta de control usada así como una primera versión del software de control del sistema X-Y.

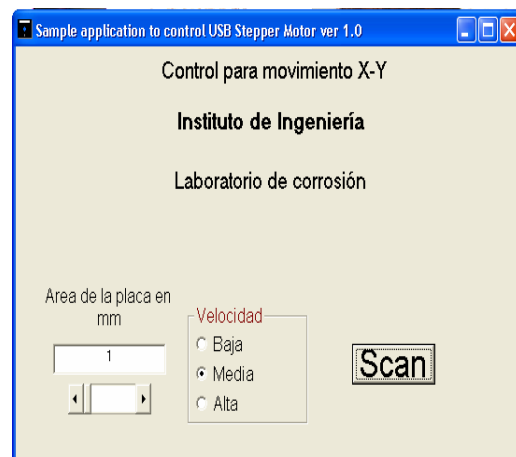
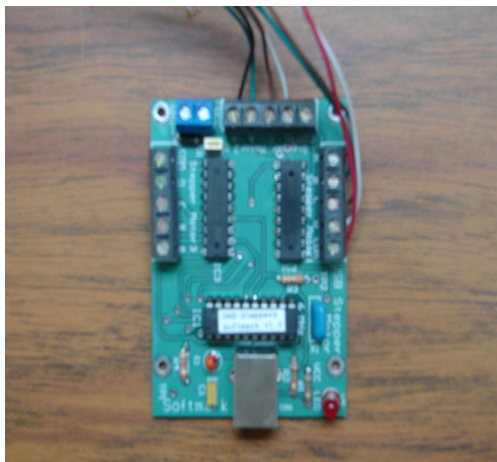


Figura 3-3. Unidad de control y software

Las características eléctricas para la unidad de control se resumen en la Tabla 3-2 en donde podemos apreciar que la unidad se alimenta con una fuente de poder proveniente del puerto USB de la computadora, así como la capacidad de controlar 3 motores simultáneamente. Puede suministrar a cada motor una potencia máxima de 3.6 W, 12 Vcd @ 300 mA entregados por una fuente externa a la unidad de control.

Tabla 3-2
Características de la unidad de control

Características	Datos
Control	3 motores
Alimentación	5 Vcd USB
Alimentación por motor	12 Vcd
Salida de corriente por motor	300 mA

3.1.3 Unidad de potencia.

La tarjeta de control usada en el sistema se encuentra limitada en cuanto a su capacidad de corriente de salida a los motores (1 amperio distribuido en tres motores de 4 bobinas cada uno), por lo que fue necesario diseñar una unidad de potencia, para ampliar la capacidad de corriente suministrada a los motores del sistema por la tarjeta de control.

Se diseño y desarrollo una unidad de potencia para una corriente de salida de 2 Amperios por bobina a cada motor del sistema, la unidad de potencia incluye en su diseño, el uso de dispositivos ópticos con la finalidad, de aislar eléctricamente la unidad de potencia de la tarjeta de control y asegurar que de haber sobrecargas eléctricas en los motores del sistema esta no afecte y ponga en riesgo la tarjeta de

control. La Figura 3-4 muestra el prototipo y el diagrama esquemático, corresponde al diagrama eléctrico de la unidad de potencia.

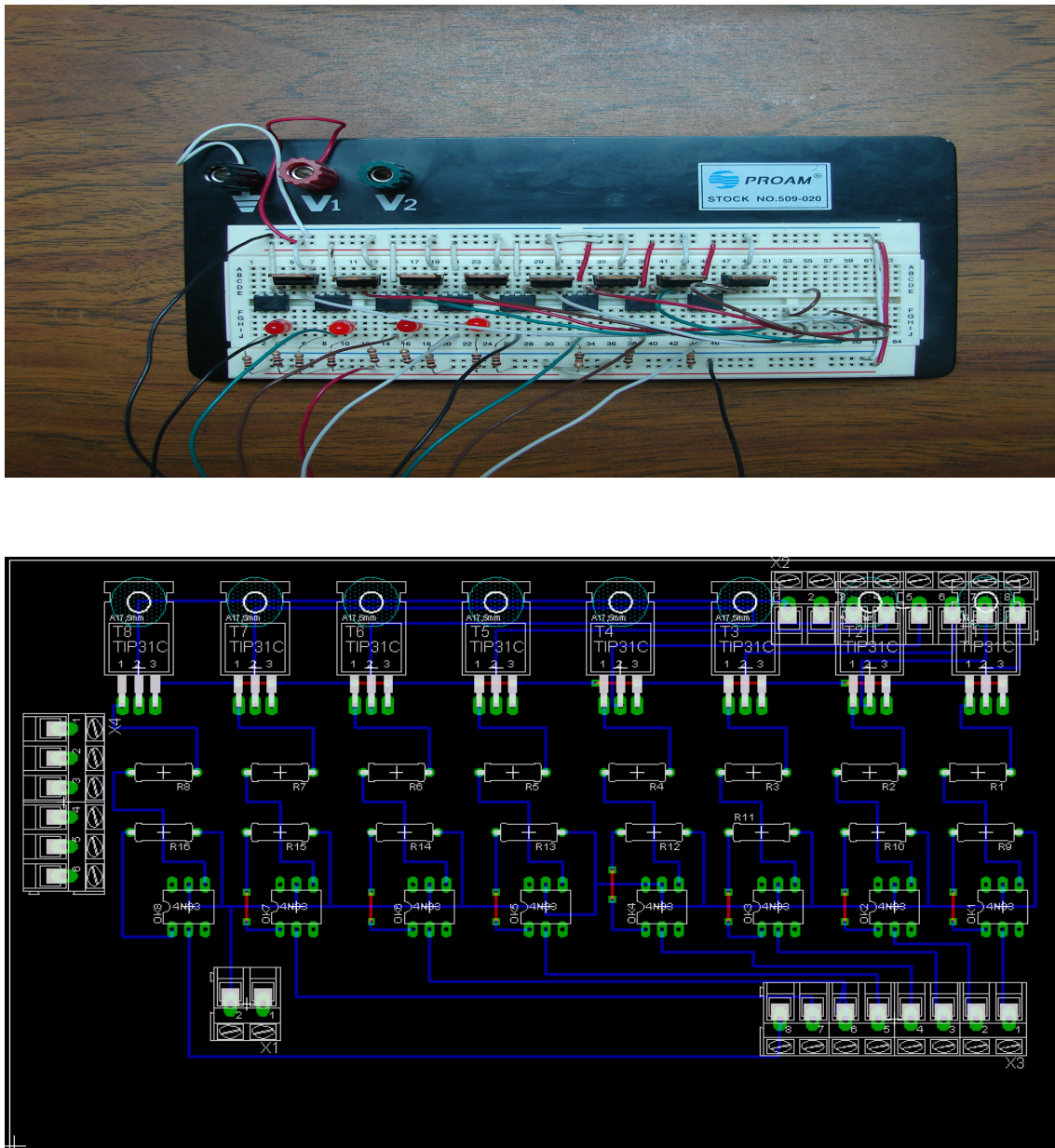


Figura 3-4. Prototipo y diagrama esquemático de la unidad de potencia

La unidad de potencia se diseño para cumplir con una demanda de 2 amperios por bobina para cada motor, las características eléctricas medidas en la unidad de potencia son mostradas en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3
Características eléctricas de diseño de la unidad de potencia.

Características	Datos medidos
Alimentación	12 Vcd @ 50mA
Voltaje de salida (motores)	5 Vcd
Corriente de Salida	2 Amp/bobina

3.1.4 Mecanismo de ajuste y vibración de electrodo.

Para el ajuste de la punta del electrodo en la dirección Z sobre la superficie de la muestra, se utiliza un micrómetro controlado por software y voltaje. Mientras que, para el ajuste fino y el mecanismo de vibración se uso, el mecanismo de enfoque de la lente de un lector de CDs. Este mecanismo permite la vibración del electrodo de prueba aplicando un voltaje de c.a. y un ajuste fino sobre la superficie de la muestra metálica de hasta 1.5 milímetros en la dirección Z aplicando un voltaje de c.d. Un mecanismo de movimiento fino X-Y permite finalmente hacer un barrido sobre la muestra metálica con un rango de 1.5 x 1.5 mm en ambos ejes, con pasos de barrido en el rango de 1 a 100µm para ambos ejes. El mecanismo completo es controlado por

computadora con software propio desarrollado con NI LabView. La imagen de la Figura 3-5, muestra el mecanismo usado y adaptado como mecanismo de vibración y ajuste fino sobre la muestra metálica el cual es mecanismo de enfoque de la lente de un lector de CDs.

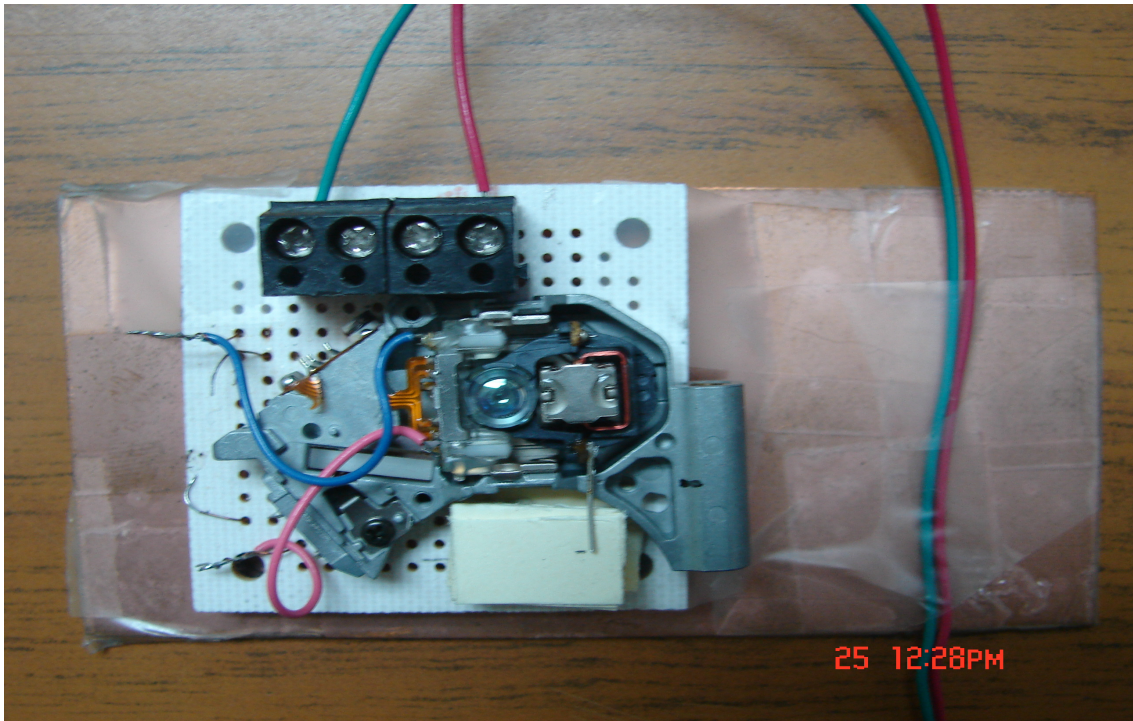


Figura 3-5. Mecanismo de enfoque de un lector de CDs usado como mecanismo de ajuste y vibración para electrodo en SVET

El mecanismo de la Figura 3-5, fue caracterizado encontrando que las amplitudes de vibración son en el rango de 0 a 500 μm para frecuencias en el rango de los 10 a los 100 Hz. Estas características se muestran de forma resumida en la grafica de la Figura 3-6. En la cual se tiene la caracterización frecuencia amplitud obtenida por pruebas de laboratorio del mecanismo de enfoque para CDs. La Figura 3-7 muestra una fotografía del mecanismo de vibración en movimiento con un desplazamiento máximo de aproximadamente 500 μm durante el proceso de caracterización del

mecanismo indicando en ellas la medición resultante del desplazamiento en micrones.

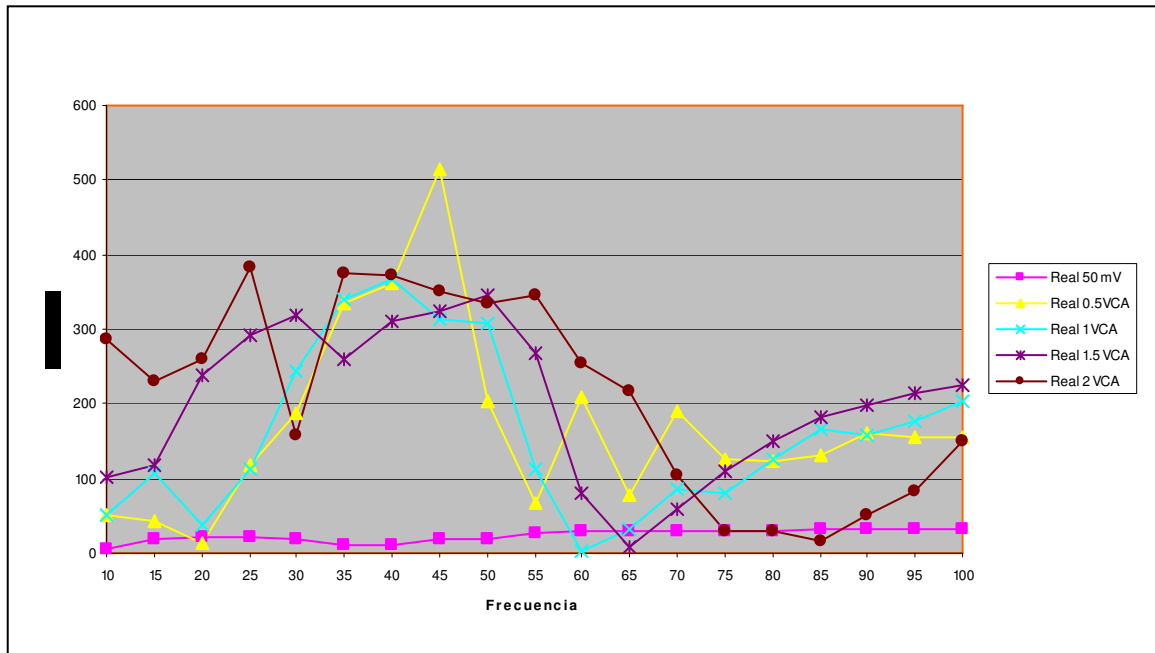


Figura 3-6. Grafica con datos de caracterización de mecanismo para vibración



Figura 3-7. Fotografía del electrodo en movimiento con un desplazamiento de 500µm

3.1.5 Amplificador Lock-In.

Con la finalidad de tener certidumbre en las mediciones hechas con la técnica de supresión de ruido propuesta en este trabajo doctoral se requirió desarrollar un sistema amplificador Lock-In (LIA) y usar este para comparar las mediciones obtenidas con la técnica de supresión de ruido propuesta. Se construyó un sistema Lock-In en laboratorio con instrumentación real y virtual. Para el caso de instrumentación virtual el diseño del sistema LIA se implementó en la plataforma de LabView 6 de National Instruments y para la etapa de hardware se usó un preamplificador de construcción en laboratorio y un sistema de adquisición de datos en tiempo real NI USB 6009 con software para control virtual de National Instruments.

La principal función de un sistema LIA es la medición de pequeñas señales eléctricas inmersas en ruido. Un sistema LIA entrega a su salida una señal de corriente eléctrica continua (c.d.) que es proporcional a la señal de corriente eléctrica alterna (c.a.) medida y bajo investigación, mas sin embargo no es un medidor de c.a. convencional ya que utiliza la función trigonométrica

$$(\sin A)(\sin B) = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \text{ con la cual determina la componente de c.d.}$$

de la señal de entrada al multiplicar, una señal de c.a de referencia con la una señal de c.a de frecuencia conocida de la cual se desea saber su magnitud y frecuencia además, utiliza filtros activos de entrada y salida con los que logra la supresión del ruido eléctrico y un sistema para poner en fase de la señal de referencia con la señal medida y poder así aplicar la función trigonométrica de la multiplicación de senos.

El sistema desarrollado en este trabajo cumple con el modelo general de un sistema LIA que consiste en filtrar la señal de c.a. medida previamente preamplificada por un electrómetro diferencial (amplificador de instrumentación) con un filtro pasa bajas, modular la señal filtrada con la señal de referencia (multiplicar), filtrado de la señal modulada y finalmente amplificación de la señal filtrada. Este proceso da como resultado la medición de la componente de c.d. de la señal medida que es proporcional a la señal de c.a bajo investigación la cual se encontraba inicialmente inmersa en ruido eléctrico.

El diagrama de la Figura 3-8, muestra esquemáticamente un sistema LIA general, el equipo desarrollado en laboratorio cumple con esta forma pero con la ventaja de que la parte de filtrado, modulación y medición de la señal bajo investigación se hace con algoritmos de LabView los cuales son muy apegados a un sistema ideal con resultados muy reales.

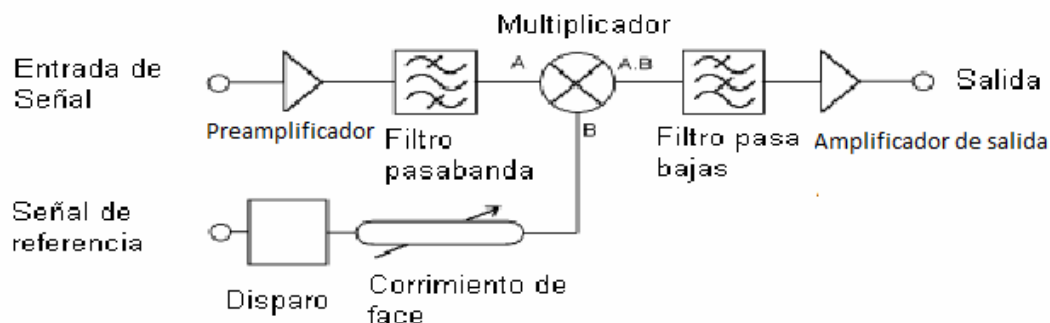


Figura 3-8. Diagrama general de un sistema LIA

La Figura 3-9 muestra, el panel frontal del instrumento virtual para LIA desarrollado en laboratorio y la Figura 3-10, se muestra el diagrama de programación por bloques en LabView con los iconos principales interconectados para el proceso virtual de LIA.

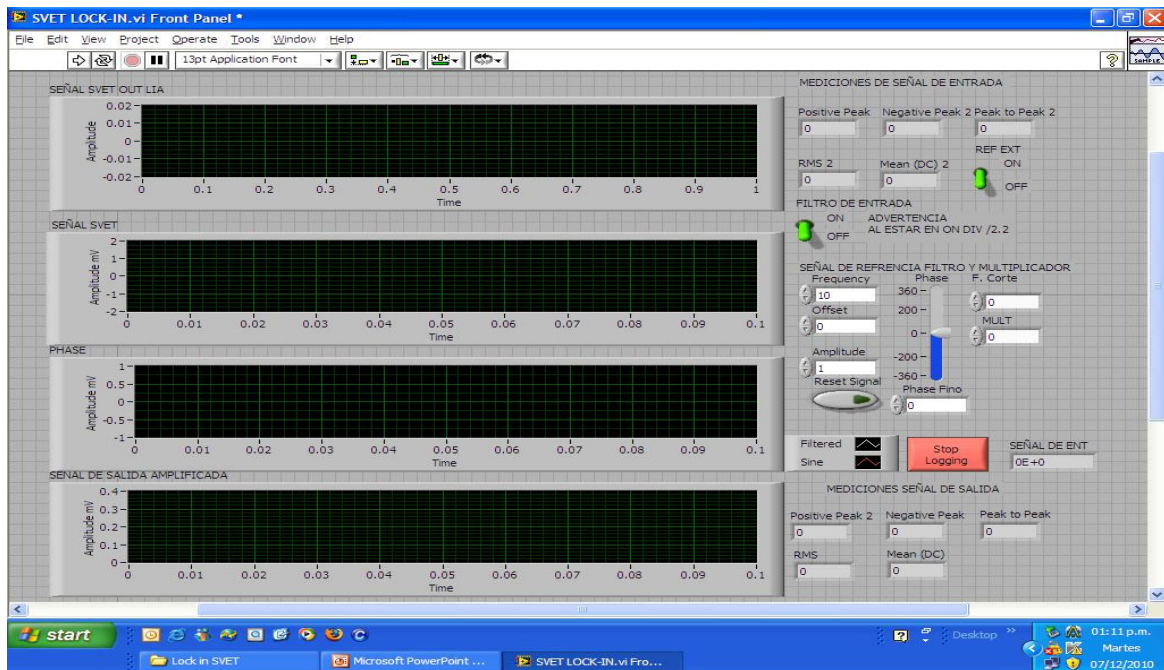


Figura 3-9. Panel Frontal de LIA desarrollado en laboratorio

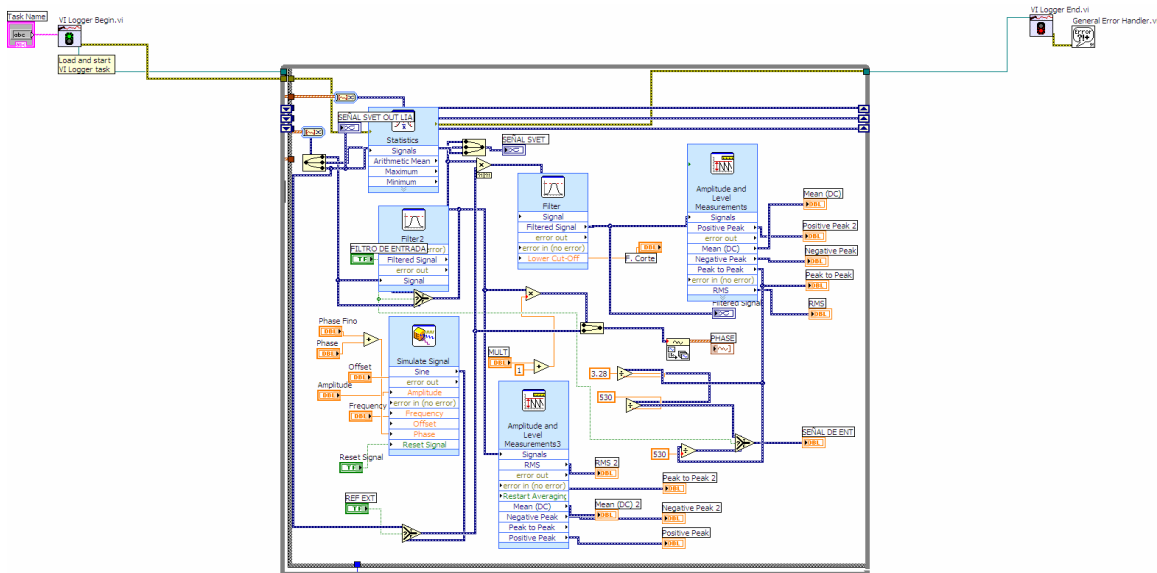


Figura 3-10. Diagrama de programación para LIA

Finalmente en la Figura 3-11 tenemos de arriba abajo, en la grafica 1 la medición de una señal de prueba senoidal de frecuencia conocida inmersa en ruido, en la grafica 2, una señal de prueba libre de ruido como resultado de medición con LIA, en la

grafica 3, una señal de prueba y referencia en fase y en la grafica 4, una señal de prueba amplificada.



Figura 3-11. Sistema LIA en LabView

Las mediciones realizadas con el sistema LIA desarrollado y descrito aquí fueron validadas y verificadas usando un calibrador Fluke 5500A multifunción (el lector de este trabajo puede verificar las características de este equipo en el anexo 1) con el que se aplicaron señales de c.a. en rangos de milivoltios atenuadas al rango de microvoltios inmersas en ruido. Las imágenes de la Figura 3-12, muestran equipo de calibración y LIA 1). Equipo calibrador multifunción Fluke 5500A, 2). Generador de

funciones de onda arbitraria Tectronix AFG3101 como generador de ruido 3). Sistema LIA, 4). Preamplificador (electrómetro diferencial), 5). Fuente de alimentación, 6). Sistema de adquisición de datos USB NI 6009, 7). Atenuadores de señal.

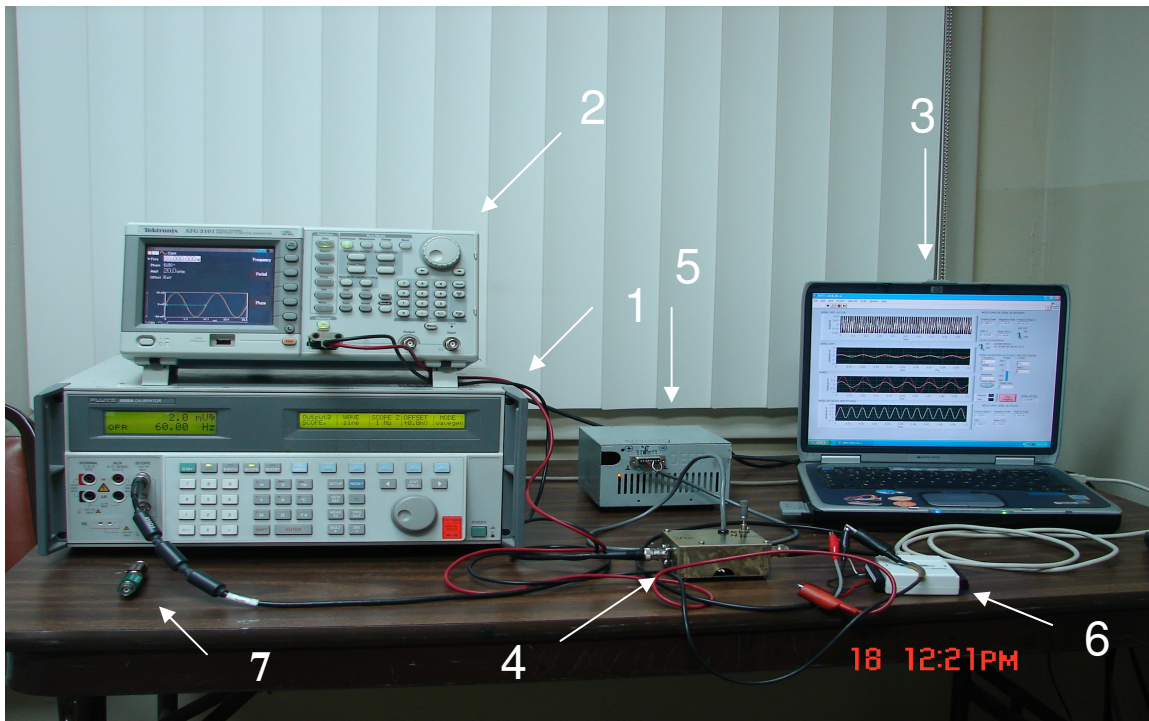


Figura 3-12. Mesa de pruebas y validación 1). Equipo Fluke 5500A, 2). Generador de funciones Tectronix AFG3101 3). Sistema LIA, 4). Preamplificador (electrómetro diferencial), 5). Fuente de alimentación, 6). Sistema de adquisición de datos USB NI 6009, 7). Atenuadores de señal.

3.1. 6 Preamplificador

El preamplificador o electrómetro es esencial en cualquier sistema que utilicemos para la medición de señales las cuales sabemos que por su magnitud serán pequeñas y estarán seguramente inmersas en ruido, su función, es la de amplificar

las pequeñas señales bajo investigación y separarlas del ruido eléctrico. Este tipo de preamplificador es conocido como amplificador diferencial y tiene la característica de poseer muy alta impedancia de entrada y trabajar en modo común, lo que permite eliminar el ruido eléctrico de señales superpuestas sobre la señal que se desea medir. Para la aplicación de un sistema LIA así como para la técnica de supresión de ruido propuesta en este trabajo se requiere, de un equipo de preamplificación por lo que para este trabajo se desarrollo en laboratorio un equipo preamplificador el cual se uso en nuestro sistema LIA.

El diagrama esquemático de preamplificador diseñado y desarrollado se muestra en la Figura 3-13 el diseño se basa en la configuración del amplificador operacional OP 80 para amplificador de instrumentación sugerida por el fabricante del dispositivo elegido para el diseño y desarrollo del electrómetro. Cabe destacar que a la configuración sugerida por el fabricante se le agregaron algunas mejoras para asegurar un bajo ruido, estas modificaciones consisten en agregar capacitares en paralelo a las resistencias de realimentación en los amplificadores operacionales.

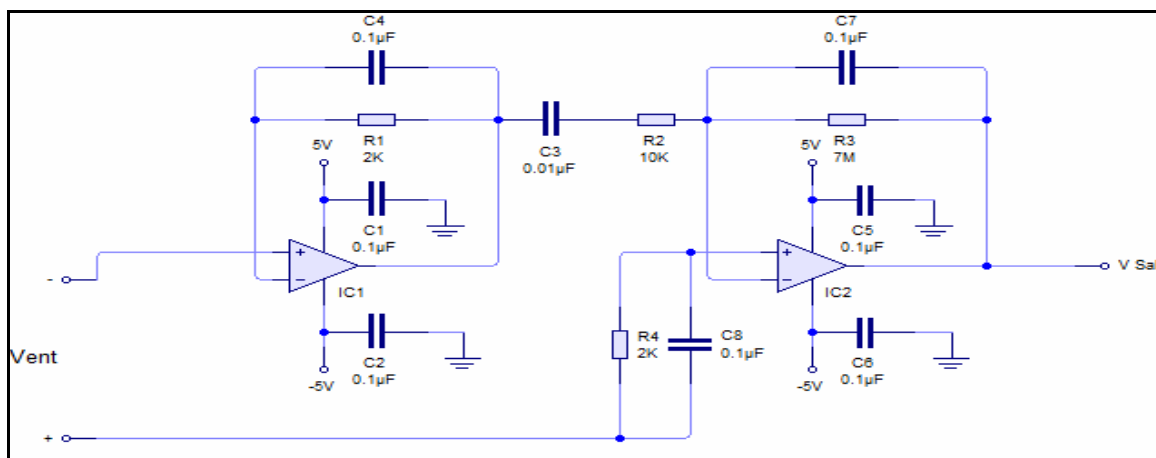


Figura 3-13. Diagrama eléctrico esquemático para preamplificador

Las ganancias para el preamplificador diseñado de la Figura 3-13, son de 530 para una frecuencia de 30Hz y 330 para una frecuencia de 60Hz con alta impedancia de entrada de 10^{13} Ohm/100 fA, suficientes para realizar mediciones de las señales electroquímicas, además, de cumplir con los requisitos para el sistema LIA diseñado y para la técnica de supresión de ruido propuesta en este trabajo. En este diseño se decidió emplear el amplificador OP80 de Analog Devices ya que está diseñado para trabajar en aplicaciones de amplificador electrómetro, asimismo, sus características electrónicas de inmunidad al ruido son apropiadas y satisfacen los requisitos para nuestro diseño.

3.2 Técnica de Supresión de ruido eléctrico propuesta para SVET.

3.2.1 Introducción.

Retomando parte de la teoría del marco teórico descrito en este documento y aplicado esta teoría al tema que nos compete en cuanto a la supresión de ruido eléctrico para los sistemas SVET tenemos que, el tamaño micrométrico del flujo iónico determinado por un rango pequeño de amplitudes (1 a 100 μm) del electrodo vibrante da como resultado la medición de amplitudes del gradiente de potencial muy pequeñas (en el orden de los microvoltios) dependiendo de la distancia entre la punta del electrodo y la superficie de la muestra, dado esto, las mediciones hechas con SVET dependen fuertemente del cociente señal ruido (S/N) determinado por la resolución de la unidad de medición.

3.2.2 Parámetros eléctricos que afectan la medición

Los parámetros de ruido encontrados que afectan la medición correcta con SVET son las componentes de ruido generadas por el sistema electroquímico las cuales pueden ser divididas en dos grupos principales que se mencionan enseguida:

Ruido Interno. El cual es generado por los componentes del sistema como consecuencia de sus propiedades y naturaleza (Ruido térmico, ruido de rizo, ruido por fluctuación). Incluso el flujo de intercambio de corriente en ambas direcciones a través de la interfase electrodo/solución, que genera algunas reacciones electroquímicas indeseadas que ocurren debido a las impurezas del material del electrodo. Estas son de importancia y deben ser consideradas como Fuentes de ruido para el caso de mediciones de pequeñas señales en cualquier sistema electroquímico.

Es sabido que el ruido interno del sistema electroquímico aparece en la interfase sólido-líquido conocido como ruido electroquímico (EN) cuyas fuentes son varios tipos de fluctuaciones: fluctuación en la concentración de las especies en la interfase metal/electrolito; fluctuación en la morfología de la superficie; fluctuación en la actividad del electrodo; fluctuación de actividad en la superficie del electrodo. La supresión del ruido electroquímico considerado como ruido aleatorio blanco que se puede tratar por integración analógica o digital. Otras fuentes de ruido encontradas son el ruido interno del equipo electrónico que puede ser despreciado dado que en la mayoría de los casos que se presenta es en amplitudes muy pequeñas.

Ruido externo o interferencia. El cual se encontró que proviene de fuentes eléctricas o magnéticas externas afecta a los todos los componentes del sistema eléctrico incluyendo la parte electroquímica, electrodos, alambrado e instrumentación. Las interferencias pueden ser periódicas, intermitentes o aleatorias. Es considerada como interferencia el conocido campo electromagnético incluyendo la corriente de la línea eléctrica convencional. Los resultados experimentales muestran una contribución muy considerable al ruido eléctrico por parte de la interferencia con respecto a las otras fuentes de ruido. De aquí la gran importancia de incrementar el cociente S/N en SVET con la supresión del ruido eléctrico externo o interferencia.

La aplicación de una jaula de Faraday es una de las aplicaciones más poderosas para la eliminación de interferencia, previniendo su aparición, Solo que, su uso causa inconveniencias durante la experimentación. Se pueden tener excelentes resultados con el uso de LIA como se menciona anteriormente, pero el uso de LIA es limitado debido a su alto costo. Lo anterior define la necesidad de desarrollar la técnica simple de supresión de ruido que se llevo a cabo en este trabajo.

3.2.3 Sistema de supresión de ruido propuesto

La amplitud del ruido en las mediciones de potencial con SVET en cientos o miles de veces más grande que la amplitud del potencial. Este pequeño cociente (S/N) hace poco efectiva la aplicación de algunas configuraciones de filtros electrónicos ya que modifican la señal del potencial de amplitud. Aplicando un amplificador tipo LIA es

posible, recuperar del ruido la señal de amplitud de potencial con una supresión del ruido de 60dB.

Como se muestra abajo en la Figura 3-14, la principal componente del ruido, es la frecuencia de 60Hz que proviene de la línea eléctrica, el sistema que se presenta en este documento, hace la supresión del ruido provocado por la componente de frecuencia de la línea eléctrica combinado con una supresión significativa del ruido blanco obteniendo resultados similares con los obtenidos con la aplicación de un amplificador Lock-In. Este sistema se basa en la sincronía e integración de la señal de potencial medida en el electrodo con dos periodos completos de la señal de la línea eléctrica: el primer ciclo completo para el movimiento hacia abajo del electrodo y el segundo para el movimiento hacia arriba del electrodo de SVET. Como resultado el ruido de la línea eléctrica sinusoidal inducido durante semiciclo positivo es compensado por el ruido inducido en el semiciclo negativo. La substracción de la integración de ambos ciclos positivos y negativos da como resultado un producto de medición completamente libre de ruido eléctrico, ya que las componentes del ruido para el semiciclo positivo y negativo son las mismas. Adicionalmente la substracción de la integración de la señal da como resultado una supresión del ruido.

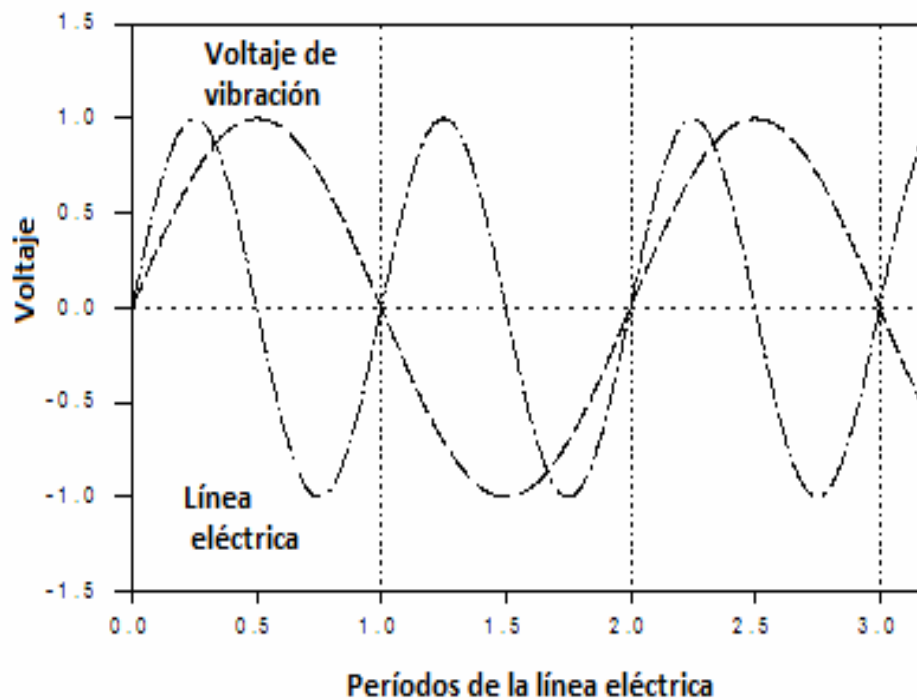


Figura 3-14. Frecuencias de la línea eléctrica y electrodo vibrante en sincronía.

La operación del sistema se explicada con los diagramas de la Figura 3-15 como sigue:

- Generación de pulsos por un detector de cruce por cero (ver Fig. 2);
- Se usa como frecuencia de vibración la mitad de la frecuencia de línea;
- Integración digital de la señal de SVET durante cada periodo de la línea;
- Procesamiento digital de la señal completo con software propio incluyendo la integración y substracción de los productos de integración.

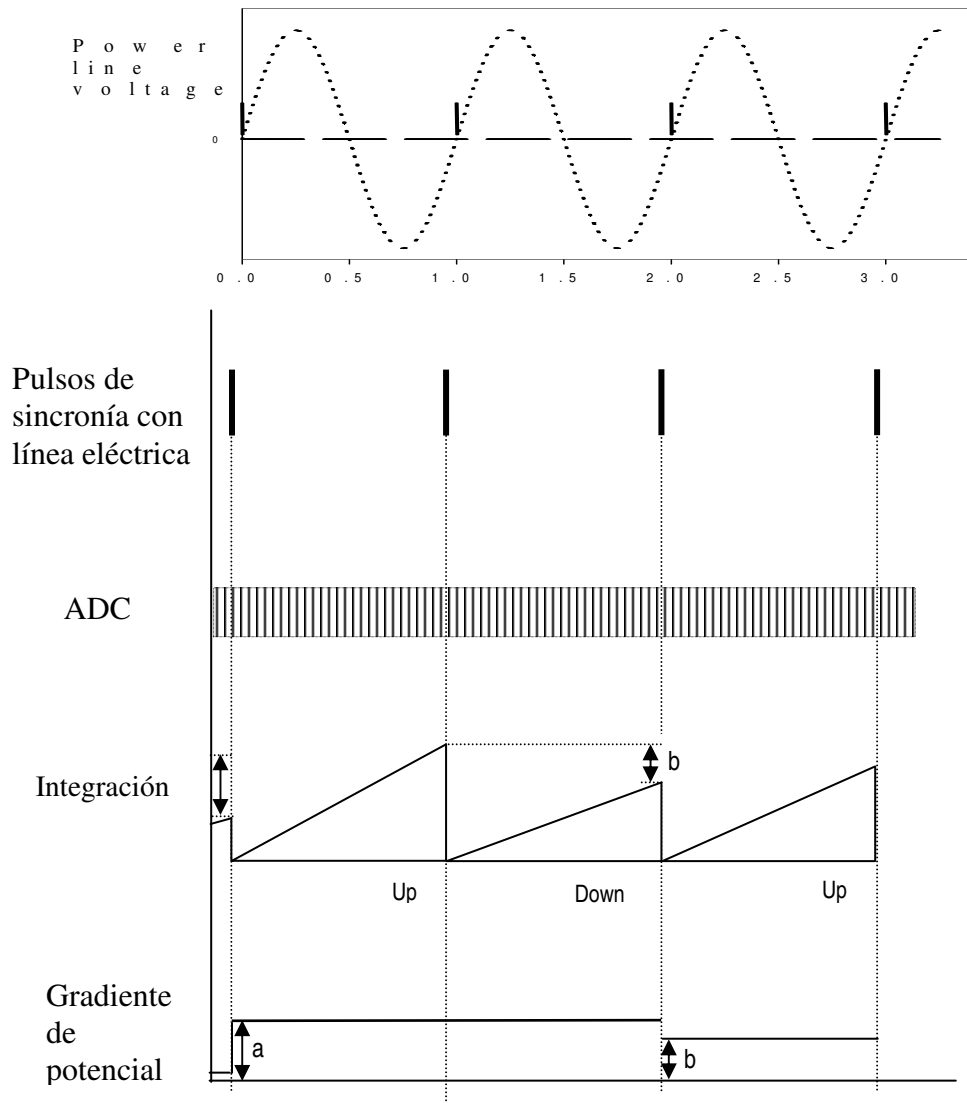


Figura 3-15. Sistema de supresión e ruido propuesto.

Si la frecuencia de vibración del electrodo de SVET es la mitad de la frecuencia de línea el electrodo se mueve de una posición neutral (cero) hacia la posición baja y regresa durante un ciclo de línea eléctrica. Durante el siguiente ciclo el electrodo se mueve de la posición neutral hacia arriba y regresa. El ruido inducido es el mismo en forma y amplitud para ambas partes del movimiento del electrodo; hacia “arriba” y “abajo”. De aquí que al substrair los dos productos de integración correspondientes

al movimiento hacia arriba y abajo del electrodo el resultado sea cero incluyendo para el ruido blanco, permitiendo determinar el gradiente de potencial libre de ruido. Los resultados obtenidos pueden ser mejorados integrando para mas de un ciclo completo de la línea eléctrica, buscando un equilibrio entre velocidad de medición y resolución actualmente esto es posible de una forma continua con el uso de instrumentación virtual con la plataforma de LabView.

La baja frecuencia del movimiento del electrodo permite aplicar como mecanismo de vibración el modulo usado en los lectores de CD's descrito en el subcapitulo 3.1.4 para el ajuste preciso de enfoque controlado por voltaje. La aplicación voltajes con pequeñas amplitudes de c.a. da como resultado una vibración micrométrica para ambas direcciones X y Z con amplitudes máximas de hasta 1.5 mm aplicando mayores amplitudes de voltaje. El dispositivo permite hacer un barrido con el electrodo en dirección vertical sobre la superficie de la muestra con control de la separación entre electrodo y muestra de hasta 1.5mm aplicando un voltaje variable de c.d. al mecanismo de vibración.

3.2.3.1 Funciones del sistema para supresión de ruido en mediciones con SVET

La unidad de procesamiento de señal presentada en este trabajo consiste de un electrómetro diferencial [1] conectado a la entrada de un convertidor analógico digital (ADC) [2], conectado a una interfase [3] y a una computadora [4], como se muestra en la Figura 3-16.

La entrada de la segunda interfase es usada para sincronizar los datos de medición con la línea eléctrica. Este sistema no se usa filtros, como LIA o otras unidades de procesamiento de señal. El procesamiento de la señal es realizado por los componentes mostrados en los diagramas y software especialmente diseñado para el sistema propuestas en este trabajo.

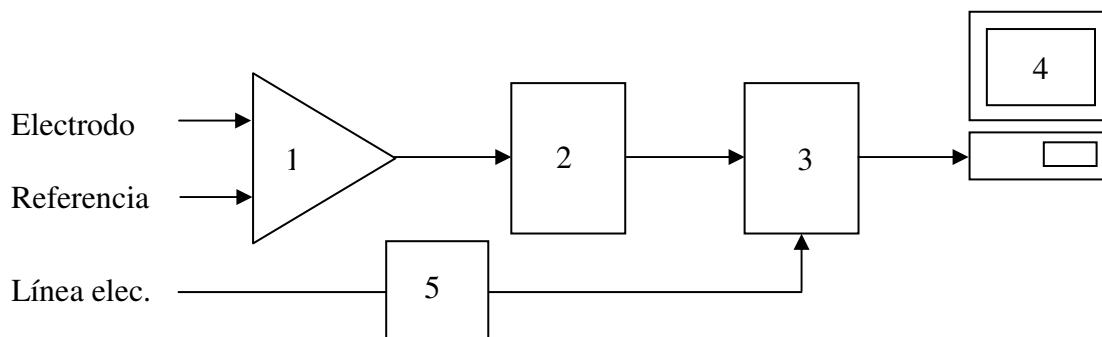


Figura 3-16. Diagrama de bloques del sistema propuesto para SVET: [1] Amplificador de instrumentación; [2] ADC 16 bits, 10 µs; [3] USB interfase; [4] Computadora; [5] Detector de cruce por cero.

La señal de SVET con contenido de ruido es amplificada por un electrómetro diferencial y cuantificada por un ADC de alta velocidad y resolución que trabaja de forma continua. Los pulsos que aparecen en la detección de cruce por cero de la línea eléctrica son agregados como un bit adicional en el ADC como información de salida digital. Así de este modo los datos en la computadora contienen información acerca de la forma de los ciclos de la línea eléctrica. El software realiza la

integración digital de los valores del ADC sincronizados con la línea eléctrica. La contribución del ruido de la línea eléctrica en el producto de las integraciones es siempre la misma para cada ciclo. Así de este modo la substracción de los productos de integración correspondientes a los movimientos hacia arriba y abajo da como resultado una eliminación del ruido eléctrico inducido por la línea eléctrica y el ruido blanco.

3.3 Método Propuesto para mejora en el tiempo de barrido con SVET

Otra de las desventajas importantes del equipo SVET son precisamente los elevados tiempos de barrido y por consecuencia de medición. En busca de encontrar una solución al tiempo de barrido con SVET se desarrollado un procedimiento simple que se aplico al estudio de la corrosión por picadura en aleaciones de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6. El desarrollo propuesto en este trabajo incluye el barrido óptico digital aplicado a la muestra corroída y el reconocimiento digital de imágenes con un software para la localización de picaduras. Posteriormente se crea una base de datos que contiene las coordenadas de los centros geométricos de las picaduras identificadas, las cuales son dadas al sistema SVET, de esta forma, SVET solamente hace un barrido en las áreas previamente identificadas por el reconocimiento y barrido óptico que presentan corrosión por picadura, reduciendo el tiempo de barrido con SVET cerca de un 4% comparado, con el uso de SVET estándar.

3.3.1 Preparación de muestras

En todos los experimentos se usaron muestras de 2.54 x 2.54 cm. Para placas de 25.4cm por 7.5 cm. de aluminio cromatizado aeroespacial 6061-T6. La composición de la película en conversión química de cromo tiene capas formadas por: $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ (48 al 80 %); Al_2O_3 , AlF_3 , AlOF , AlOOH (15 al 30 %), las muestras se mantuvieron en Niebla Salina Neutra (NSS) acorde al estándar de ASTM B117 para producción de picaduras.

3.3.2 Barrido óptico digital

Un scanner comercial Epson Perfection con resolución de 9600/6400 dpi fue aplicado para la adquisición digital de la imagen de la muestra corroída generando un archivo en formato JPEG. La resolución del scanner usado permitió la medición de áreas con picaduras de 2.65 por 3.97 μm en la superficie de la muestra. Aplicando la mas alta resolución de hasta 19200 dpi del equipo permitieron el reconocimiento de picaduras de 1.2 por 1.2 μm . El tiempo que se lleva la adquisición digital de la imagen con el scanner a su más alta resolución fue de 30 minutos. El archivo JPEG generado por el scanner fue guardado y posteriormente procesado por el software para reconocimiento de imagen desarrollado por los autores, entrega como resultado una Tabla que contiene las coordenadas de las picaduras encontradas en la muestra corroída. Como referencia la coordenada cero es marcada en la muestra antes del barrido con el scanner.

3.3.3 Procesamientos de datos por software de reconocimiento digital de imagen

Los propósitos de este software son los siguientes:

- El reconocimiento de picaduras usando la información contenida en el archivo JPEG, y la distinción de picaduras reales en picaduras aleatorias distinguiendo entre manchas en la superficie de la muestra con una alta confiabilidad.
- El cálculo de las coordenadas para los centros virtuales de las picaduras, se registran en una Tabla. Dimensiones de 5 por 5 μm son considerados como el límite más bajo para el tamaño de la picadura ya que este valor es cercano al límite óptico de la imagen (corresponde a 1 por 2 píxeles aproximadamente), asumiendo que el porcentaje del reconocimiento para esta pequeña área muestra la mínima picadura. Naturalmente, usando un scanner de mayor resolución aumentaríamos el porcentaje del reconocimiento de las picaduras con las dimensiones descritas y el reconocimiento de picaduras más pequeñas.

La estructura general del software así como una breve explicación se muestra en el diagrama de la Figura 3-17:

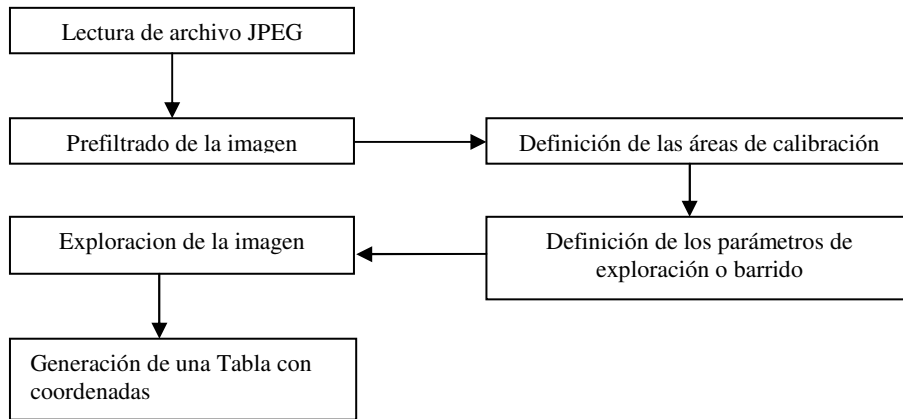


Figura 3-17. Estructura general del software de reconocimiento de imágenes.

Prefiltrado de la imagen: Algunos filtros digitales fueron aplicados para suprimir los componentes del ruido aleatorio de la imagen, que aparecen durante la lectura óptica esto se debe al ruido del hardware, para facilitar así el reconocimiento de las picaduras. Son dos los filtros digitales aplicados de importancia.

- Se aplica un filtro tipo homomorfo dentro de los filtros de frecuencia que permite la mejoría en la calidad de la imagen comprimiendo la gama del contraste y del brillo.
- Un filtro de acentuación afina los detalles de por efecto borrosidad.

Definición de las áreas de la calibración: La selección de N áreas permite calcular el umbral promedio. Este umbral de intensidad se hace en las áreas donde no existen picaduras permitiendo definir a de validación para su detección.

Definición de los parámetros de la exploración: La búsqueda del radio y el umbral máximo son ambos parámetros que permitirán distinguir y desechar objetos que no están considerados como picaduras.

Exploración de la imagen: La intensidad es determinada barriendo píxel por píxel la imagen calculando y comparándolo con el umbral de intensidad calibrado y del radio, de los píxeles definidos. Si el umbral es mayor al umbral de la calibración y el radio es mayor al radio definido, uno puede asumir que esto es una picadura y el siguiente paso es determinar las coordenadas cartesianas. La base de datos generada es utilizada para el posicionamiento de la punta de prueba de SVET. En el caso de que el umbral resultante sea más pequeño o negativo y el radio calculado es mayor o igual, puede asumirse que se tiene un defecto en la superficie y así desechar este defecto como picadura.

Generación de la Tabla de coordenadas de picaduras: Este proceso se alimenta del paso anterior, su función es crear una base de datos que contenga la identificación del objeto (Tabla de coordenadas). Según lo considerado en Tabla 3-4, el objeto llamado: p_obj1 tiene un umbral calculado mayor al umbral de la calibración y el radio calculado es mayor al radio de la calibración, así puede ser considerado como picadura. El caso opuesto, el objeto llamado: p_obj2 presenta un objeto que demuestra el calculado de un umbral negativo considerado, como un defecto aleatorio en la superficie.

Tabla 3-4. Base de datos ejemplo generada por el software de reconocimiento de imagen.

Pitting object name	Object position radio center (pixel unit)		Calculated threshold	Calibration Threshold	Calculated Radio	Calibration Radio
	X	Y				
p_obj1	1500	1200	1.9	1	12	15
p_obj2	2350	4125	-1.6	1	35	15

Además el software calcula el área de exploración para cada picadura según su tamaño permitiendo una optimización en el tiempo de barrido con SVET.

3.3.4 Equipamiento SVET y procedimiento de barrido con SVET

Para los estudios de corrosión por picadura se uso un equipo SVET fabricado en el laboratorio. Se empleo un equipo de adquisición de datos de Nacional Instruments USB 6009 y la implementación en software de un amplificador tipo Lock-In en LabView. Previamente se procesaron los gradientes de potencial obtenidos del electrodo vibrante con un preamplificador de instrumentación con ganancia de 356 de alta impedancia de entrada ($(10^{13}$ Ohm/100 fA). El diámetro de la punta del electrodo vibrante usado fue de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Para el posicionamiento rápido del electrodo vibrante en las coordenadas determinadas por el reconocimiento de imagen se uso una PC que controlo un mecanismo lineal (tomado de impresora comercial HP 5650) sobre el eje X. La resolución de este dispositivo de 1200 dpi permitió trabajar con una precisión de $21.6\mu\text{m}$ en la colocación del electrodo vibrante. Para el movimiento sobre el eje Y se uso un mecanismo lineal controlado por un motor a pasos con resolución de $5\mu\text{m/paso}$.

Para el ajuste de la punta de prueba en la dirección Z sobre la superficie de la muestra, se utiliza un micrómetro controlado por software y voltaje. Mientras que, para el ajuste fino y el mecanismo de vibración se uso, el mecanismo de enfoque de la lente de un lector de CDs. Este mecanismo permite la vibración del electrodo de prueba aplicando un voltaje de c.a. y un ajuste fino sobre la superficie de la muestra metálica de hasta 1.5 milímetros en la dirección Z aplicando un voltaje de c.d. Un mecanismo de movimiento fino X-Y permite finalmente hacer un barrido sobre la muestra metálica con un rango de 1.5 x 1.5 mm en ambos ejes, con pasos de barrido en el rango de 1 a 100µm para ambos ejes. El mecanismo completo es controlado por computadora con software propio desarrollado con NI LabView.

La Tabla de coordenadas que resulta del software del reconocimiento de imagen se importada al software que controla SVET y es utilizada para el control rápido “hacia adelante” para el movimiento del electrodo vibrante de SVET. Cada una de las coordenadas en la base de datos alcanza una precisión +/- 21.16 µm para una área de hasta 1.5 x 1.5 milímetros de la muestra sobre, la que se hace el barrido fino con un movimiento X-Y controlado por voltaje. Como consecuencia se tiene un ahorro en el tiempo de barrido con SVET, ya que el sistema con las características anteriores permite rápidamente posicionar el electrodo en las coordenadas donde se localiza una picadura, hacer el barrido y continuar con la siguiente coordenada determinada por el software de reconocimiento.

Capítulo 4. Resultados y discusiones

4.1 Técnica de supresión de ruido

4.1.1 Observación de picaduras

Las picaduras contenidas en una muestra de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6, se muestran en la Figura 4-1, son observadas opticamente para encontrar el área a barrer por SVET para pruebas de supresión de ruido del sistema propuesto. La picadura tiene un diámetro de aproximadamente 60 μm , y es marcada con un circulo en la Figura 4-1.

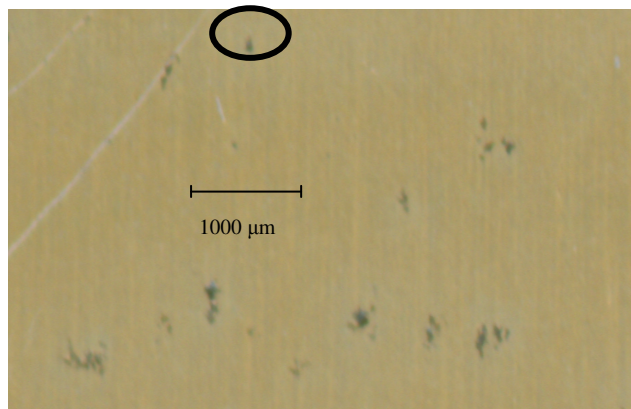


Figura 4-1. Fotografía de una muestra de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6

4.1.2 Características de amplitud/frecuencia

Un analizador de espectro fue aplicado para determinar las características amplitud/frecuencia del ruido que aparece en las mediciones de potencial hechas con el equipo SVET de la muestra de la Figura 4-1. Los resultados obtenidos demuestran que la principal fuente de ruido es decir la más alta es contribución de la línea eléctrica con 60Hz de frecuencia y la más baja la frecuencia de vibración de

30Hz frecuencia. La Figura 4-2. demuestra el resultado obtenido con el equipo de análisis de espectro en la que se puede ver que la componente de frecuencia de 60Hz de la fuente de línea eléctrica es la que aporta la principal fuente de ruido.

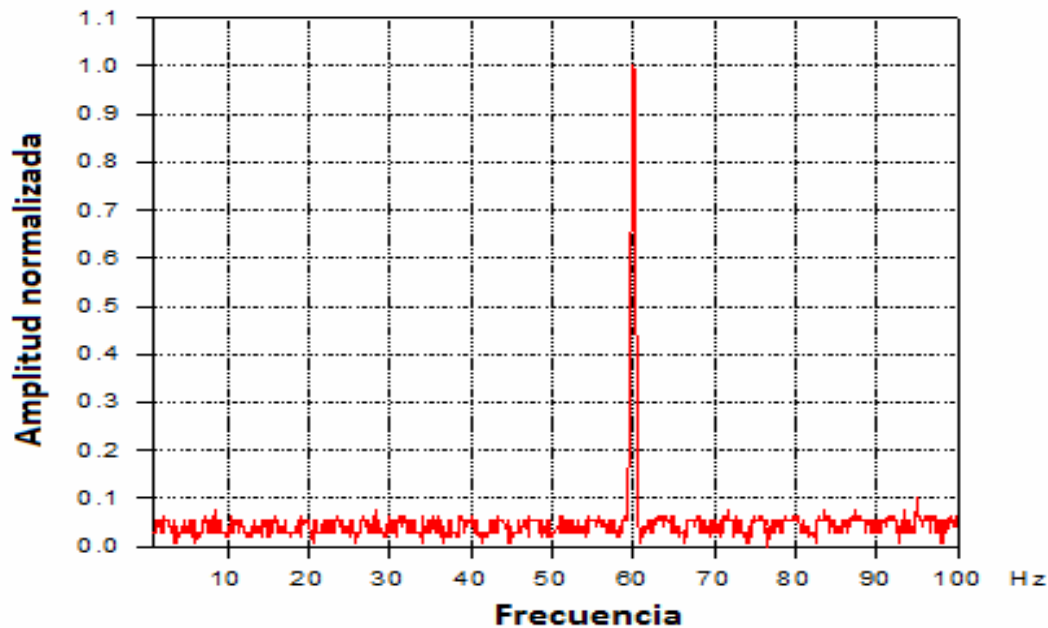


Figura 4-2. Análisis de espectro

4.1.3 Aplicación del sistema propuesto de supresión de ruido para SVET

El barrido con SVET para la muestra de aluminio cromatizado produce una curva de potencial, en donde la amplitud del ruido es cientos de veces más alta que el valor del potencial medido como se muestra en la Figura 4-3. De ahí que la medición del potencial debido a la corrosión es completamente imposible sin la aplicación de una técnica de supresión. Dos técnicas fueron aplicadas con el propósito de comparar

los resultados: basadas en el sistema propuesto presentado aquí y en amplificador tipo Lock-In.

El sistema de supresión descrito anteriormente fue probado con el equipo de SVET hecho en laboratorio presentado en el Capítulo 3. Fue conectado un amplificador de alta impedancia de entrada al electrodo vibrante y se uso un sistema de adquisición de datos NI USB 6009. La sincronización con la línea eléctrica fue hecha con un detector de cruce por cero, conectado al devanado secundario de un transformador conectado a la línea eléctrica. El diámetro de la punta del electrodo de Ag es de $1\mu\text{m}$.

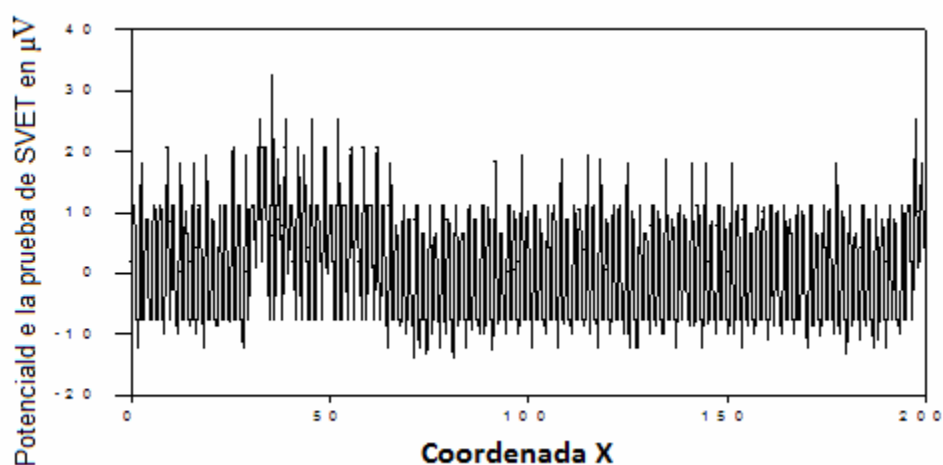


Figura 4-3. Potencial del electrodo de SVET obtenido barrido de $200\mu\text{m}$ de longitud del área marcada (ver Figure 4) de la superficie de la muestra de aleación de Al aeroespacial cromatizado.

La aplicación de la unidad de supresión de ruido basada en el sistema propuesto en el presente documento, produjo una curva definida de coordenada Vs potencial, presentada en la Figura 4-4, curva A. El tiempo de duración de integración de la medición para un ciclo de la línea eléctrica es de 16.6 ms. La señal procesada no

pasa a traves de ningún filtro y como se puede observar se obtiene una considerable supresión de ruido.

Se conecto un filtro tipo pasa bajo después de la unidad de supresión de ruido y el resultado fue una curva mas suave similar a la obtenida con un amplificador Lock-In. También se ve un corrimiento en el tiempo de la señal esto se debe a la constante de tiempo del filtro (Figura 4-4, curva B).

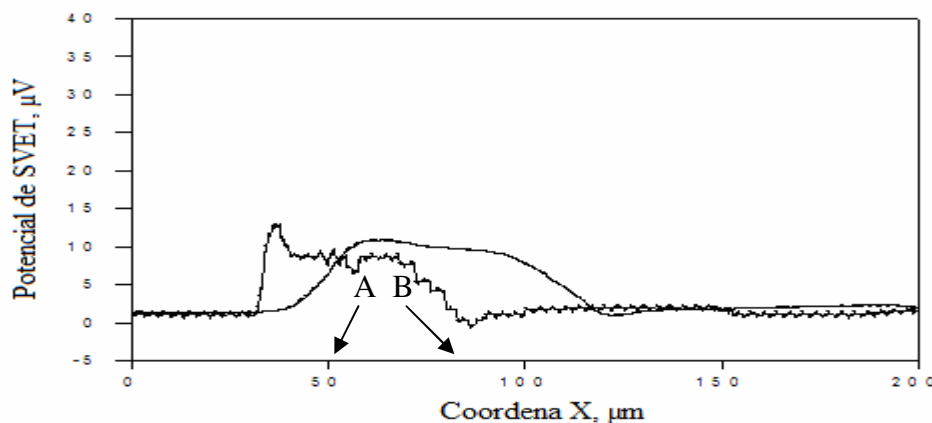


Figura 4-4. Potencial del electrodo de SVET (mostrado en la Figura 5) después de la aplicación del sistema propuesto para supresión. Curva A: sin aplicacion de filtro pasa bajas Curva B: con filtro pasa bajas con constante de tiempo de 200ms.

El amplificador Lock-In permitió la extracción de la señal de frecuencia conocida de un ambiente extremadamente ruidoso (-60dB) y esto es por que usualmente utiliza un filtro pasa bajas de salida en las mediciones de potencial de SVET. Los potenciales del electrodo obtenidos durante el barrido de una muestra de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6 basados en un Lock-In NI LabView para SVET son mostrados en la Figura 4-5. Se uso un sistema de adquisición de

datos NI USB 6009 controlado por NI LabView fue aplicado para la adquisición de datos mostrados.

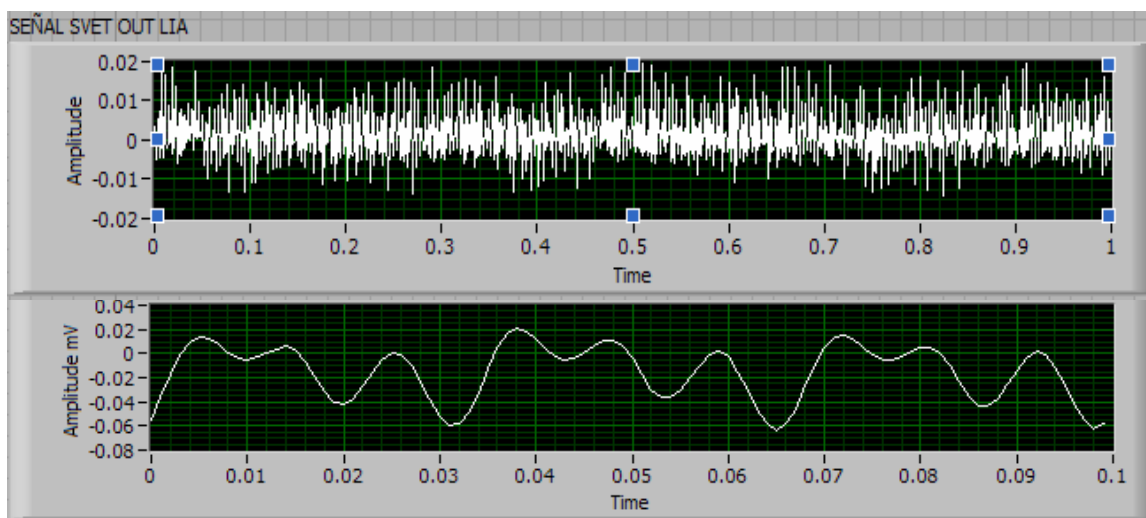


Figura 5. Potencial del electrodo con SVET basado en un amplificador Lock-In LabView. Coordenada Y : mV; Coordenada X: segundos.

La comparación de los resultados obtenidos por las dos técnicas durante el barrido de la muestra de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6 (presentado en las Figuras 4 y 5) mostraron lo siguiente: el promedio calculado de supresión de ruido usando los datos obtenidos con el sistema propuesto fue de 186.3 veces o -45.4dB sin la aplicación de un filtro pasa bajas, para dos periodos de línea eléctrica con constante de tiempo de la unidad de medición de 33 ms. Si se aplica un filtro pasa bajas se incrementa la supresión de ruido a -58dB. Estos valores son similares a los obtenidos con la aplicación del amplificador Lock-In (aproximadamente 61dB). Los resultados obtenidos por el costoso equipo amplificador tipo Lock-in usado en las mediciones con SVET puede ser reemplazado por el simple sistema propuesto. El principio básico propuesto para la supresión de

ruido fue implementado en la plataforma de LabView con resultados favorables ya que con sus utilirias podemos hacer mediciones eléctricas con relaciones señal ruido $S/N = 0.001$ esto es -30dB sin uso de filtros esto permite hacer el reemplazo de los costosos equipos de instrumentación tradicionales y disponibles actualmente en el mercado. En la Figura 6 muestra en panel frontal de la técnica de supresión de ruido propuesta implementada en LabView en donde podemos ver en 1) que la amplitud de la señal SVET es de 0.001 voltios de corriente alterna onda cuadrada con 2) frecuencia de 30Hz para un ruido en 3) de 1voltio es decir una señal de ruido 1000 veces mayor. La grafica señala en 4) muestra la señal de SVET inmersa en ruido. En 5) y 6) tenemos los resultados de la integración para ambas semiciclos positivo y negativo de la señal con ruido adherido.

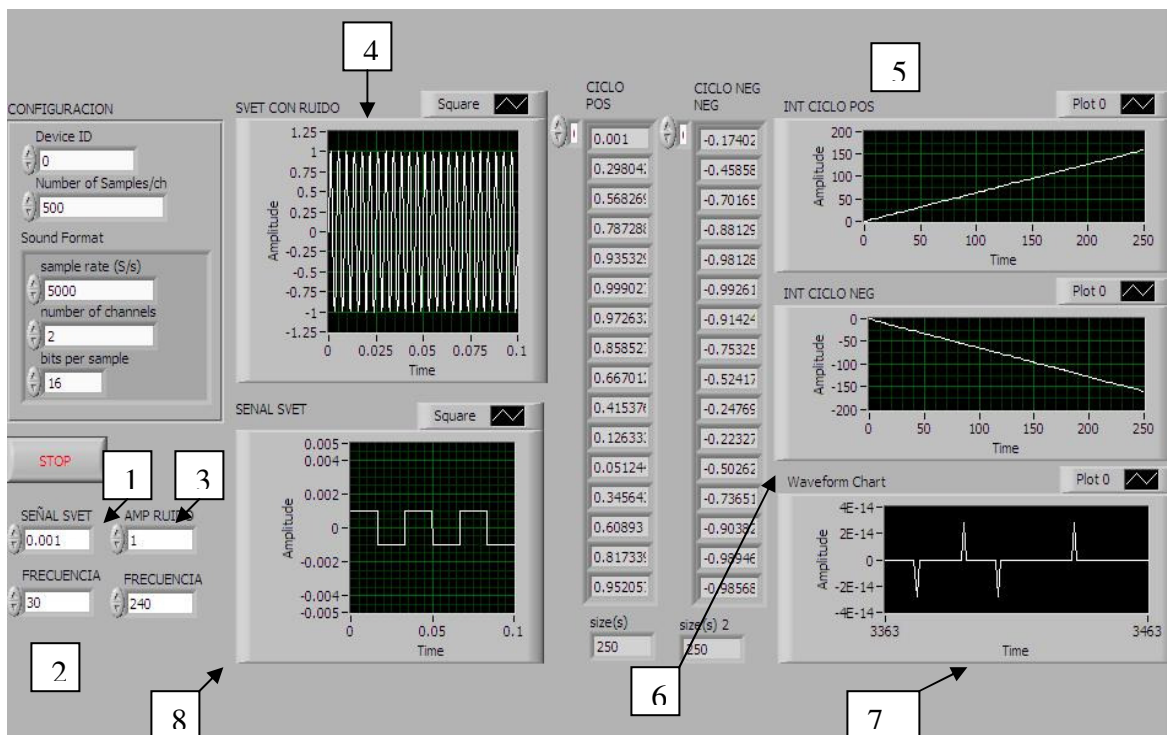


Figura 6. Panel frontal en LabView para la técnica de supresión de ruido propuesta

Posterior mente, en 7), se tiene el resultado de la diferencia entre la integración positiva y negativa en donde se puede apreciar que solo queda un ruido de tan solo 4^{-14} Voltios. Finalmente en 8), se tiene la recuperación de la señal de SVET la cual se pude ver libre

4.2 Resultados para mejora del tiempo de barrido

4.2.1 Barrido óptico de la muestra y procesamiento de la imagen

La Figura 4-7. Muestra una imagen resultado del barrido óptico con un scanner digital con resolución de 9600/6400 dpi. Las picaduras observadas tienen un diámetro promedio de 5 a 42 μm .

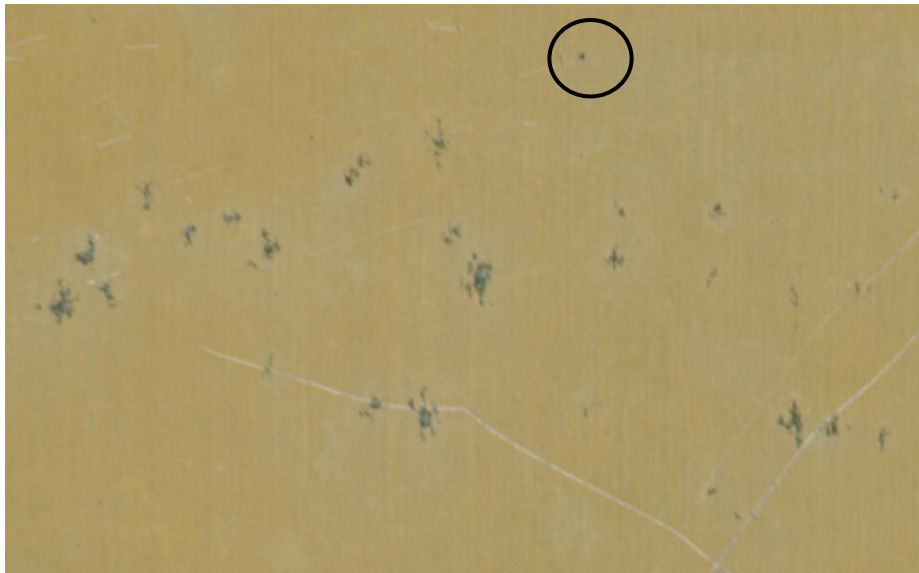


Figura4-7. Imagen de una muestra de aleación de aluminio aeroespacial 6061-T6.

La percepción de picaduras más pequeñas depende en gran medida de la resolución del scanner: Entre mas alta sea esta resolución mas pequeña será la picadura reconocible. En la Figura 4-7 se muestra una picadura con un diámetro promedio de 5 μm que es límite mas bajo que puede digitalizar el scanner usado y el más difícil para el reconocimiento por el software de reconocimiento de imagen.

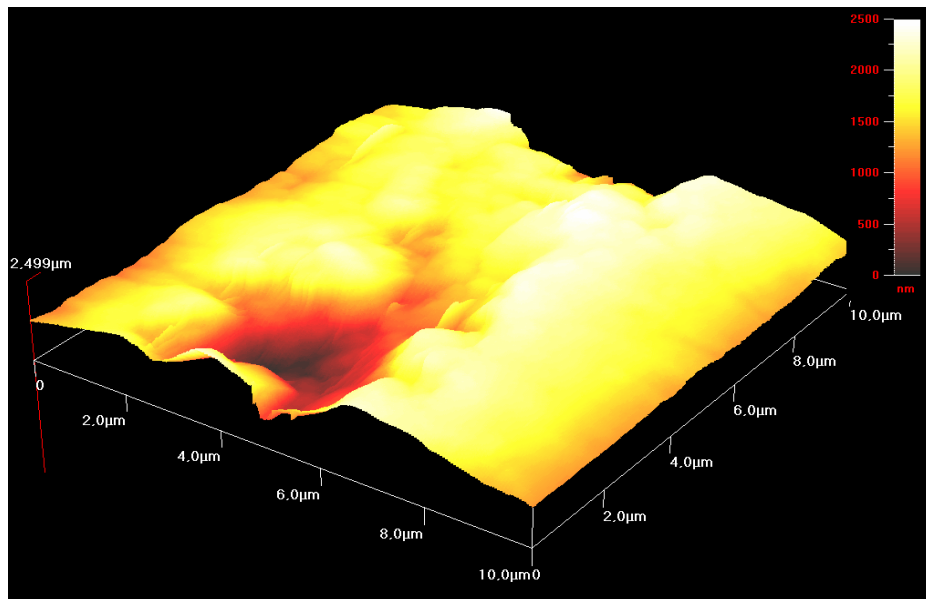


Figure 4-8. Imagen AFM de la picadura seleccionada en la Figura 1.

El tamaño de la picadura elegida en la Figura 4-7, fue determinado con precisión con el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) cuya imagen se muestra en la Figura 4-8.

4.2.2 Determinación del porcentaje de confiabilidad del software de reconocimiento

Se compararon las picaduras determinados por el software (coordenadas X-Y) con las obtenidos con el microscopio AFM y los datos de SVET para una muestra metálica de 25.4 x 7.62 pulgadas con la finalidad de obtener la confiabilidad del software. Los resultados de la comparación se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Porcentaje de confiabilidad del software vs. observación con microscopio y barrido con SVET.

Tecnica de comparacion	Numero de picaduras	% de confiabilidad
Software calculation	86	100
Microscopic observation	80	92.6
SVET scanning	79	91.5

Los resultados mostrados en la Tabla 4-1 están relacionados con las picaduras que midieron $5 \times 5 \mu\text{m}$ o más. La diferencia que existe para alcanzar el 100% se debe a las picaduras más pequeñas. Para mejorar el porcentaje de la confiabilidad es necesario el uso de un scanner con una resolución más alta que permita la detección de picaduras más pequeñas.

4.2.3 Determinación del tiempo de medición y comparación con un sistema SVET comercial

El índice de barrido máximo de la estación de trabajo para electroquímica del scanner modelo 370 EG&G PAR reportada por el fabricante es de 2 mm/s (10). Por lo tanto el tiempo de barrido para una longitud de 2.54 centímetros (eje X) de una muestra de $2.54 \times 2.54 \text{ cm}$. será de 25.4 s a la velocidad descrita. Si el paso en el eje Y se asume como de $5 \mu\text{m}$, el numero de líneas exploradas será de $50,800 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m} = 10,160$ barridos sobre la superficie para su completa exploración. Como para barrer cada línea tomo un tiempo de 25.4 s el barrido total de la muestra toma un tiempo de $10,600 \times 25.4 \text{ s} = 269,240 \text{ s}$ aproximadamente 75 horas de barrido (mas de 3 días).

El tiempo de barrido óptico de una muestra de 2.54 x 2.54 cm. con un scanner con la máxima resolución es de 45 minutos. El tiempo del tratamiento de la imagen con el software de reconocimiento de la imagen con una computadora con procesador Pentium D es de aproximadamente 90 minutos que puede ser menos dependiendo de la uniformidad superficial barrida (número de picaduras probables). El tiempo para el barrido de la muestra completa con SVET también depende del número de picaduras y le toma cerca de 2 minutos por picadura incluyendo el tiempo del posicionamiento del electrodo vibrante sobre el centro virtual de la picadura. Así, que para una muestra de 2.54 x 2.54 cm. con un contenido de 20 picaduras, el tiempo de barrido con el equipo SVET cuyo desarrollo se ha descrito aquí, será cerca de 40 minutos por lo que el tiempo total incluyendo el barrido de reconocimiento óptico y de reconocimiento de imagen será 175 minutos aproximadamente 3 horas. Comparado con las 75 horas del equipo comercial de SVET el tiempo obtenido es 25 veces menor y solo representa el 4% del tiempo requerido para el equipo comercial de SVET.

Los resultados de barrido parciales obtenidos con SVET para la muestra de aleación de aluminio aeroespacial 6061-T6 se muestran en la Figura 4-9. Solamente se muestra un área que contiene 3 picaduras cercanas entre si. El

software automáticamente agrupa las picaduras detectadas en el área y da las coordenadas al movimiento X-Y controlado por voltaje para su barrido.

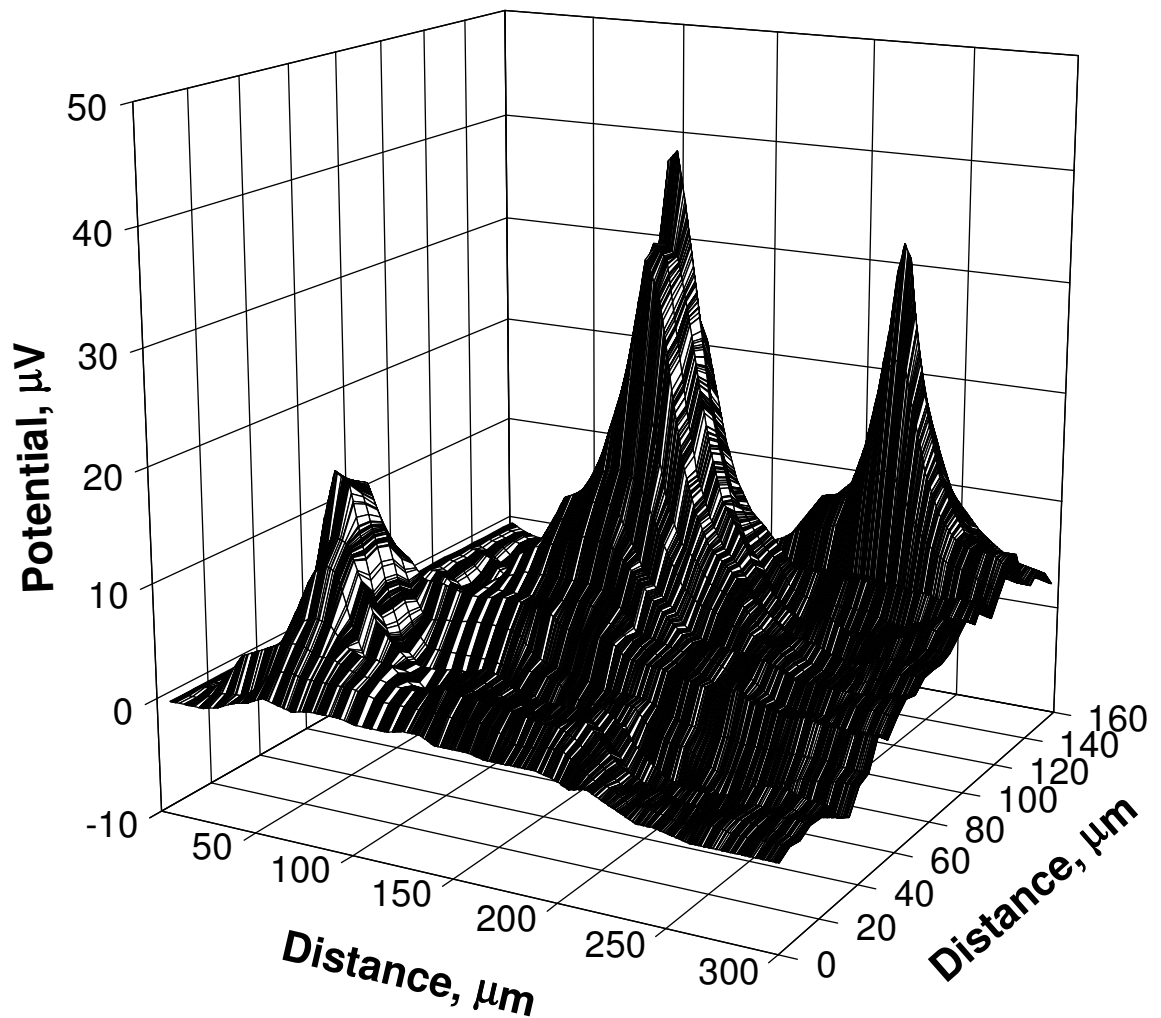


Figura 4-9. Mapa del potencial sobre una de las áreas barridas determinado por el software de reconocimiento. Muestra: Aleación de Aluminio cromatizado aeroespacial 6061-T6.

Adicionalmente la Figura 4-10, muestra los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica con curvas de Tafel, Para, la muestra de aleación de aluminio con la finalidad de encontrar una explicación de los pequeños cambios en los mapas potenciales obtenidos para la misma área de la muestra durante un mes. Para este

fin se emplearon una parte de la muestra cromatizada de la aleación de aluminio aeroespacial 6061-T6 de 1 x 1 cm. de la superficie afectada por la corrosión por picadura y otra muestra no corroída del mismo tipo.

La densidad corriente más alta de la muestra no corroída se puede explicar por una porosidad más alta de la escala de conversión fresca del cromato en la superficie del Al, mientras que los poros de la muestra afectada por la corrosión en condiciones del Niebla Salina Neutra fueron sellados por los productos de corrosión aparecidos. Esta suposición fue probada por los diagramas de Nyquist para ambas muestras, mostrados en la Figura 4-11.

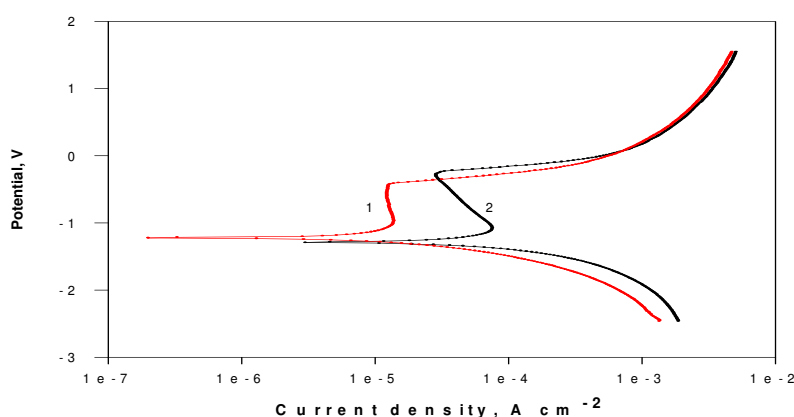


Figura 4-10. Curvas de Tafel de aleación de aluminio aeroespacial 6061-T6: con picadura (curva 1) y sin corrosión (curva 2).

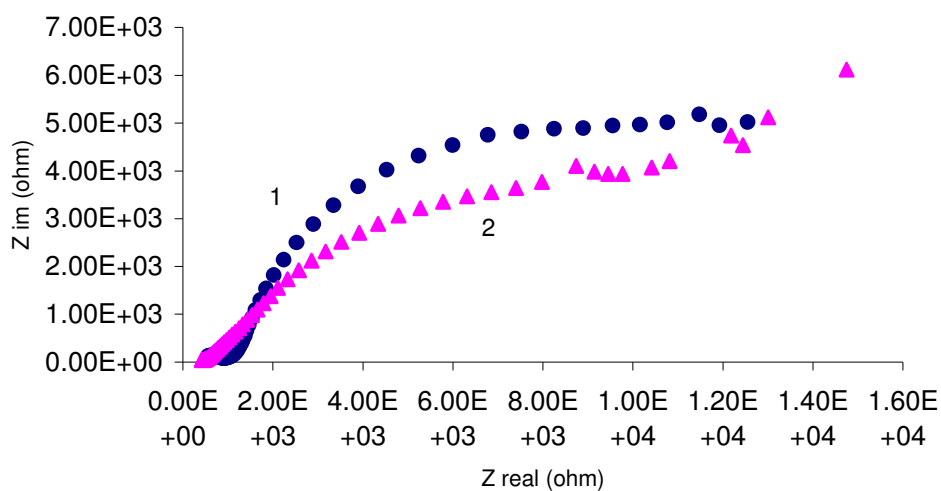


Figura 4-11. Diagrama de Nyquist para muestras de aleación de aluminio cromatizado 6061-T6: con corrosión por picadura (curve 1) sin corrosión (curve 2)

Manteniendo las muestras después la prueba Niebla Salina Neutra en condiciones de medio ambiente se favorece la continuidad del proceso de la corrosión debido al oxígeno y la humedad en el aire y sal contenido en los poros de la capa. Por lo que, la generación de productos de corrosión continúa lentamente sellando los poros de la escala de conversión del cromato que causa los pequeños cambios de los potenciales medidos sobre las áreas corroídas de la muestra.

Capítulo 5. Conclusiones

Fue probado un concepto simple y económico para mediciones de potencial con SVET que permite, la supresión del ruido en hasta -62 dB, en mediciones de potencial sobre la superficie corroída de una muestra metálica de aleación de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6. Los resultados son similares a los obtenidos con el uso de sofisticados amplificadores tipo Lock-in (LIA) empleados generalmente en los equipos de SVET, lo anterior prueba la posibilidad del reemplazo de LIA por la técnica y sistema de medición propuesto. A demás, se comprobó la eficacia del uso de el software y plataforma LabView para el desarrollo de instrumentación en el área de electroquímica y electrónica el cual permite un procesamiento digital de las señales medidas muy apegado a las respuestas ideales de los sistemas electrónicos como son los filtros activos y sistemas con amplificadores operacionales para la modulación, amplificación y sistemas de amplificación de instrumentación. El software LabView permite tener resultados sorprendentes en el procesamiento por instrumentación virtual para atenuación de ruido con señales que presentan ruido eléctrico hasta 1000 veces mayor a la señal bajo investigación. Finalmente, se llevo a cabo, la propuesta de un sistema para estudios rápidos de corrosión por picadura para la técnica de barrido con electrodo vibrante (SVET) el cual al igual que el sistema de supresión de ruido fue probado con muestras de aluminio aeroespacial cromatizado 6061-T6, esta propuesta da solución al problema más importante de SVET, el prolongado tiempo de medición. El tiempo requerido por el sistema propuesto es 25 veces menor requiriendo solamente el 4% del tiempo empleado por un sistema comercial SVET. El barrido completo con

SVET de una muestra corroída fue sustituido por el barrido de solo de las áreas que presentan corrosión las cuales son determinadas preliminarmente, por un barrido óptico digital seguido por, un reconocimiento de imagen creado especialmente para detección óptica de picaduras cuyo archivo de salida contiene las coordenadas de los centros geométricos de las picaduras identificadas. La confiabilidad del sistema fue determinada en un 92.6% comparado con los resultados de observación microscópica y se determino que este valor puede ser incrementado aumentando la resolución del scanner óptico digital usado.

REFERENCIAS

- A.C. Bastos, A.M. Simões, M.G. Ferreira 2003
- B. Baroux, D. Gorse and R. Oltra, *Proc. – Electrochem. Soc.*, 2003.
- B.F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, Ed., NACE, 1974
- B.Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L. C. Dufour and E. Bertagnolli, *Anal. Chem.*, 2001.
- Bonnel, F. Dabosi, C. Delouis, M. Dupart, M. Kedam and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 1983.
- C. H. Paik and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 2001.
- C. H. Paik, H. S. White and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 2000.
- C. Krantz, G. Friedbacher, B. Mizaikoff, A. Lungstein, J. Smoliner and E. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 1951.
- Challis, T. Heatley and D. A. Worsley, *Corrosion and Corrosion Protection – Proceedings of the International Symposium*, J. D. Sinclair, R. P. Frankenthal, E. Kalman and W. Plieth (eds.), The Electrochemical Society, Pennington New Jersey 2001.
- Compton and G. Hancock), 1997.
- corrosive environments', in *Proc. of Eighth Galfan Licencees Meeting, International Lead and Zinc Research Organisation (ILZRO)*, April 21 (1986).
- D. A. Worsley and M. Challis, *Br. Corros. J.*, 2001.
- D. A. Worsley, A. Belghazi and S. M. Powell, *Ironmaking Steelmaking*, 1999,
- D. A. Worsley, H. N. McMurray, J. H. Sullivan and I. P. Williams, *Corrosion*, 2004.

- D. Christian, 'Performance of prepainted and unpainted Galfan test panels in
- D. Thierry and F. Zou, *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98)*, Chiba, Japan, 1998.
- D. Worsley, H. N. McMurray and A. Belghazi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,
- E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, p. 216, Addison-Wesley, Reading, MA (1975).
- F. Goodwin, A. F. Skerazi and R. Lynch, 25th Annual Conference of Metallurgists, The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Toronto, Canada 17–20 August 1986.
- F. Goodwin, *Galfan galvanising alloy technology*, 2nd Edition, ILZRO, 1984.
- F. Skerazi, *Proceedings of the 14th International Galvanising Conference*,
- F. Zou, C. Barreau, R. Hellouin, D. Quantin and D. Thierry, *Mater. Sci. Forum*,
- Federico Miyara, Luis A. Lahoz Introducción al análisis frecuencial y al ruido eléctrico Tercera Edición - Año 2003
- Finot, *Corros. Sci.*, 2003..
- G.C. Wood, W.H. Sutton, J.A. Richardson, T.N.K. Riley, and A.G. Malherbe, The Mechanism of Pitting of Aluminum and Its Alloys, *Localized Corrosion*, R.W. Staehle,
- G.S. Frankel, The Ohio State University.
- G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion*, Vol 43, 1987
- G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion*, Vol 43, 1987
- H. Isaacs and Y. Ishikawa, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 1288 (1985).

- H. Isaacs, in *Localized Corrosion*, R. Staehle, B. Brown, J. Kruger and A. Agarwal, Editors, p. 158, NACE, Houston (1974).
- H. Isaacs, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 722 (1991).
- H. N. McMurray and D. Worsley, *Advances in Chemical Kinetics*, (ed. R. G.
- H. S. Isaacs and B. Vyas, *Electrochemical Corrosion Testing*, F. Mansfeld and U. Bertocci (eds.), 3 (1981).
- H. S. Isaacs, A. J. Aldykiewicz, D. Thierry and T. C. Simpson, *Corrosion*, 1996.
- H. S. Isaacs, *Advances in Localised Corrosion*, (H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialouzka ed.), p. 221, NACE, 1988.
- H. S. Isaacs, *Corrosion*, 1987.
- H. S. Isaacs, *Corrosion*, 2000.
- H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 1988.
- H.-H. Strehblow, Mechanisms of Pitting Corrosion, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, P. Marcus and J. Oudar, Ed., Marcel Dekker, 1995.
- H.-H. Strehblow, *Werkst. Korros.*, Vol 27, 1976.
- H.Y. Liu and H. Jones, *Acta Metall. Mater.*, 1992.
- http://new.ametek.com/content-manager/files/par//PAR_M370_Brochure1.pdf
- J. Hostler, 'Galfan Technical Resource Centre', ILZRO, 1992.
- J. O. Park and H. Böhni, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000.
- J.O. Park, C.-H. Paik and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 1996.
- J.W. Still and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, 1997.
- K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues and X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.*, 2000.

- K. Trethewey, D.D. Sargeant, D. Marsh and A. Tamimi, *Corrosion Science*, 1993.
- L. Jaffe and R. Nucitelli, *Journal of Cell Biology* (1974).
- M. A. Alodan and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 1997.
- M. A. Baker and J. E. Castle, *Corros. Sci.*, 1993.
- M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater, B. M. Hutton and D. S. McPhall, *Nature*, 2002,
- M. Lamberichts, V. Leroy and F. Goodwin, *Proceedings of the Third International Zinc Coated Sheet Steel Conference (INTERGALVA)*, Barcelona, Spain, 1991,
- Mars G. Fontana *Corrosion Engineering* Third Edition 1986.
- Munich Germany, Zinc Development Association, 1985.
- N. Pessall and C. Liu, *Electrochim. Acta*, Vol 16, 1971
- NY, 1989.
- P.A. Ryan, R. P. Wolstenholme and D. M. Howell, *Durability of Cladding, A State of the Art Report*, Thomas Telford, London, 1994.
- P.C. Pistorius and G.T. Burstein, *Corros. Sci.*, Vol 36, 1994
- Philippe Marcus, Florian Mansfeld, *Corrosion science And Engineering* 2006
- R. C. Alkire and M. Verhoff, *Electrochim. Acta*, 1998,
- R. Oltra CNRS- Université de Bourgogne, France
- R. S. Thornhill and U. R. Evans, *Journal of the Chemical Society*, 614 (1938).
- R. Wen and B. Oakley, *J. Neurosci. Methods*, 1990.
- S. Bohm, H. N. McMurray, S. M. Powell and D. A. Worsley, *Electrochim. Acta*,

- S. Fujimoto and T. Shibata, *Denki Kagaku*, (1996).
- S. M. Powell and D. A. Worsley, *Br. Corros. J.*, 2001.
- Sekine, M. Yuasa, K. Tanaka, M. Fuke and L. Silao, *J. Japan. Soc. Col. Mater.*,
- Skoog Douglas A, Holler F. James, Hieman Timothy, *Principios de Analisis Instrumental*.
- Suzuki, *Corrosion-resistant Coatings Technology*, Marcel Dekker Monticello,
- T. Hada, *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 98*, Chiba, Japan, Keynote Lecture, 1998.
- T. Suter and H. Böhni, *Electrochim. Acta*, 1997.
- T. Tano and H. Higuchi, 'Development and properties of Zn-Al alloy coated steel sheet with high corrosion resistance', *Nippon Steel Tech. Rep.*, No 25, April 1985.

Anexo A

Producción Académica

Pitting Corrosion Characterization by SVET Applying a Synchronized Noise Suppression Technique

R. Ramos^a, R. K. Zlatev^a, M. S. Stoytcheva^a, B. Valdez^a, S. Flores^b, and A. M. Herrera^a

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali 21280, México

^b Universidad Politécnica de Baja California, Mexicali 21376, México

A noise suppression approach was developed and applied for pitting corrosion studies of chromatized 6061-T6 aerospace aluminum alloy by Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). The proposed approach is based on the power line frequency application as a SVET probe driving frequency combined with a synchronized double integration of the SVET probe signal yielding a free of noise signal product. Noise suppression up to -58 dB was achieved allowing precise measurement of the ionic current above the corroded metal surface proving the opportunity to replace the high cost lock-in amplifier.

Introduction

The Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) known also as Scanning Vibrating Probe (SVP) or Current Density Probe (CDP) allows the determination of the current distribution above the freely corroding metal surface and hence, the localization of the surface defects, caused by pitting, inter-granular or galvanic corrosion. SVET, first developed for biological applications (1), already has its wide application in the field of the corrosion since 1970's started with the works of Isaacs (2, 3). The considerable advances achieved until now are due to the last development of the electronics based on advanced semiconductor devices and software.

SVET is a quite simple technique: a vibrating probe senses the potential gradient appearing above the freely corroded surface due to the ion current provoked by the corrosion and flowing through the electrolyte to the cathodic parts of the surface. The mechanical vibration of the SVET probe (with amplitude of 1 to 100 μm) between points with different potentials results in the appearance of small magnitude a.c. signal with a frequency equal to the vibration one and amplitude proportional to the ion current density. It is assumed that the scanning electrode tip keeps constant the distance to the surface. The surface scanning allows mapping of the surface localizing of the surface defects provoked by the corrosion. Once localized by SVET, the corroded areas can be studied with more details applying other techniques, for example SEM combined with EDX analysis or Auger analysis.

The SVET can be considered as a further development of the introduced earlier Scanning Reference Electrode Technique (SRET) (4, 5) targeting the signal to noise ratio (S/N) improvement. The SRET minimal measurable signal is ranged as 200 μV limited by the noise level (6-9). The vibration of the SVET sensing tip converts the potential

gradient to an a.c. signal with a known frequency which allows the application of appropriate electronic circuits for signal separation such as selective filters, analogous or digital lock-in-amplifiers (LIA). The LIA is able to process signals having signal to noise ratio (S/N) as low as -60 dB, successfully recovering the signal from the noisy environment, thus allowing the achievement of better resolution by SVET in respect to the SRET. Usually, the vibrating electrode driving voltage serves as a reference frequency for the LIA.

In spite of the SVET simplicity as measuring technique, two main drawbacks limit its wide application: the long time lasting measurement and the expensive equipment needed, such as LIA. The objective of the present work is to find a solution of the second problem. A simple and cost effective noise suppression approach was developed and applied to SVET characterization of chromatized 6061-T6 aerospace aluminum alloy. The results were compared with those obtained by the application of the high cost lock-in-amplifier (LIA).

Experimental

SVET Noise Sources

The micron size of the ionic flow determining the small amplitude range (1 to 100 μm) of the probe vibration results in very small amplitudes of the measured potential gradients (in the microvolt range) depending on the distance between the probe tip and the sample surface, as well. Thus, the reliable SVET measurements strongly depend on the signal to noise ratio, determined by the measuring unit resolution.

The noise components generated by an electrochemical system can be divided in two main groups, mentioned below:

Internal noise, generated by the system components as a consequence of their properties and nature (thermal noise, ripple noise, fluctuation noise). Even the exchange current flowing in both directions through the electrode/solution interface, as well as some undesired electrochemical reactions occurring due to electrolyte or electrode material trace level impurities are of importance and can be considered as noise sources in case of small signals measurement.

The internal noise of an electrochemical system appearing on the solid-liquid interface known as electrochemical noise (EN) has its sources in the various types of fluctuations: concentrations fluctuation of the species on the metal/electrolyte interface; surface morphology fluctuation; electrode (metal) activity fluctuation; active electrode surface fluctuation. The suppression of the electrochemical noise considered as a random white noise can be achieved by analogue or digital signal integration.

The other noise sources such as the internal noise of the electronic equipment can be neglected because of its small amplitude.

External noise or interference results from external electrical or magnetic influences on the components of the entire electrical system including its electrochemical part,

electrodes, wires and instrumentation. The interferences can be periodic, intermittent or random.

As it is known, the electromagnetic fields, including the power line generated one induce noise components which are considered as interference. The experimental results show their considerable contribution in respect to the other noise sources (see Fig. 2). That is why the most effective way for the S/N ratio increasing in SVET measurements is the suppression of the external noise.

The Faraday's cage application is one of the most powerful approaches for interference elimination, preventing its appearance at all. The Faraday cage however causes a great inconvenience during the experiments. Excellent results can be achieved also by employing LIA, as mentioned above. Its application however is limited by the high price of the equipment. All these define the need of the development of a simple and inexpensive noise suppressing technique.

Principles of the Proposed SVET Noise Suppression Approach

The amplitude of the noise at the SVET potential measurements is hundreds even thousands of times higher than the potential amplitude. This very small signal to noise ratio makes impossible the application of some of the electronic filters existing in many modifications, because of the signal distortion. The application of lock-in amplifiers only yielded until now real results in SVET signal recovery, due to its specific way of functioning allowing noise suppression to about 60 dB.

As it was shown below, the main noise component is that of 60 Hz coming from the power line. The approach, subject of the present paper, results in suppression of the power line frequency noise component combined with significant suppression of the white noise allowing obtaining results similar to that obtained with a lock-in amplifier application. This approach is based on synchronous with the power line signal integration for its two entire periods for every point of the measurement: once during the "down" and second during the "up" movement of the SVET probe. As a result the noise induced during the positive part of the power line sinusoid is compensated by noise induced by the negative one. Then the integral subtraction yields the measurement product which is completely free of noise, since the noise components during the two power line periods are identical. Additionally the signal integration results in a general suppression of the white noise which is suppressed completely with the subtraction.

This approach can be illustrated with the diagrams presented in Fig. 1 and Fig. 2 as follows:

- Producing of synchronizing pulses by zero-crossing detector (see Fig. 2 up);
- Applying as a vibrating frequency the half of the power line one;
- Digital integration of the SVET signal during every power line period;
- Complete digital signal processing by proper software including the integration and subtraction of integral products.

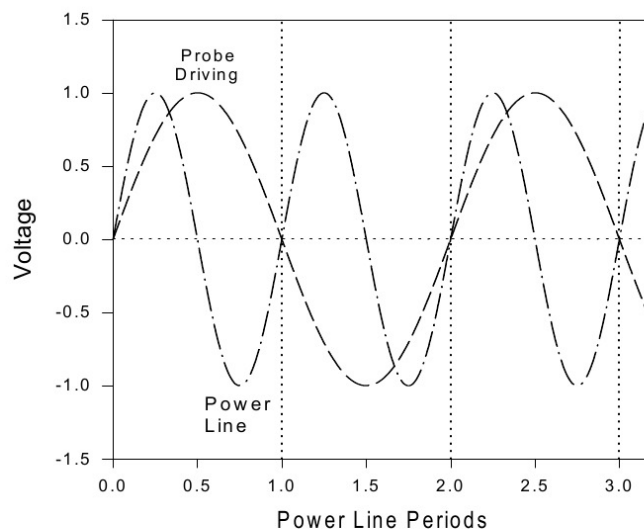


Figure 1. Power line and vibrating probe driving frequencies synchronization.

If the vibration frequency of the SVET probe is the half of the power line frequency the probe will move from the neutral (zero) position to “down” position and back during one power line cycle. During the next cycle the probe will move from the neutral to “up” position and back. The power line induced noise will be the same in respect to the shape and amplitude for every of the two parts of the probe movement: “up” and “down”. That is why the subtraction of the two integral products, corresponding to “up” and “down” probe movement respectively will result in zero including the white noise, allowing the determination of the potential gradient. The measurement results can be improved if integration for more than one power line cycle is applied, finding the equilibrium between the measuring speed and resolution.

The low frequency of the sensing probe movement allowed the application as a vibrating element a module applied in CD drives for precise lenses adjustment controlled by the applied voltage. The application of small amplitude A.C. voltage results in vibration in the micrometer scale while the maximal movement amplitudes of the probe in both X and Z direction which may reach up to 1.5 mm for big voltage values. This allows following of the irregularities of the scanned surface by the sensing probe in vertical direction as well as scanning 1.5 mm of the sample in X direction applying only a sweeping voltage.

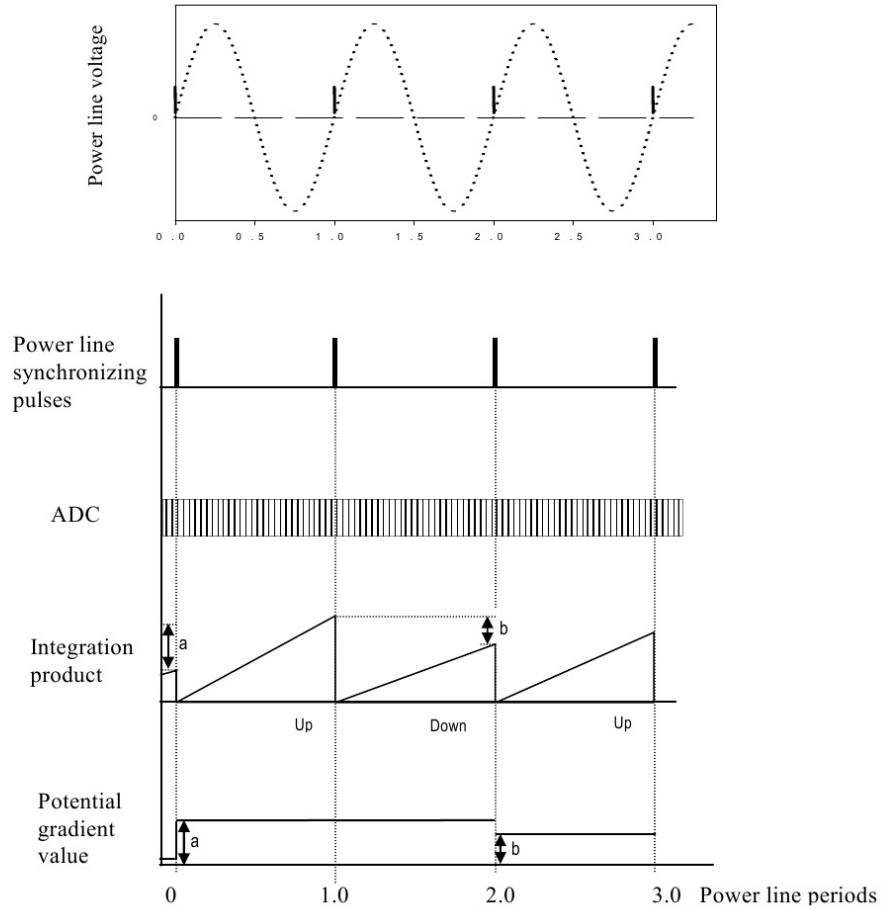


Figure 2. Illustration of the noise suppression approach principles.

SVET noise suppressing signal processing unit and its function

The SVET signal processing unit subject of the present work consist of a differential electrometer [1] connected to the input of an Analog to Digital Converter (ADC) [2], connected through an Interface [3] to a Computer [4], as shown in Fig. 3.

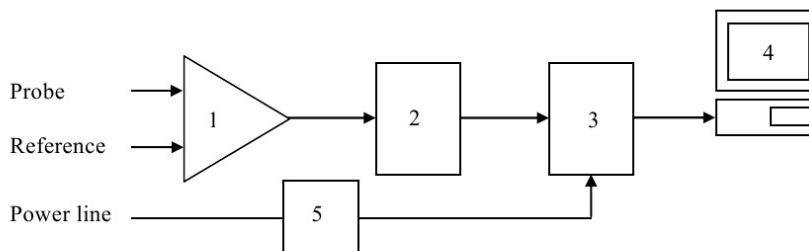


Figure 3. Block diagram of a digital SVET equipment according to the proposed approach: [1] Instrumental amplifier; [2] ADC 16 bits, 10 μ s; [3] USB interface; [4] Computer; [5] Zero crossing detector.

The second interface input serves to synchronize the measured data with the power line frequency. The signal treatment is performed only by the proper software without application of electronic filters, LIA or other electronic signal processing units.

The complete SVET signal is amplified first by a differential electrometer and quantified by a high speed (4800 samples/s), high resolution ADC (14 bits), working continuously. The pulses appearing at the zero crossing detector output at every power line cycle are attached as an additional bit to the ADC digital output information. Thus, the data entering into the computer contain the information about the power line cycles frames. The software makes digital integration of the ADC values framed by the power line synchronizing pulses. The contribution of the power line noise in the integration product is always the same for every power line cycle. Thus, the subtraction of the integration products corresponding to “up” probe movement from the product corresponding to the “down” probe position results in zero contribution of the power line and the white noise as well yielding thus a pure potential gradient value.

Electrochemical measurements and corrosion parameters calculation

All the experiments were conducted at ambient temperature in corrosive medium of naturally aerated solution of 0.05 M NaCl. The cell was filled with the testing medium and the electrodes were left at open circuit potential. A home made equipment and processing software based on NI Lab View (National instruments) was used for the measurements and current density mapping, according to the approach subject of the present paper.

The reference SVET measurements were performed using Applicable Electronics Inc. (USA) instrumentation controlled with the ASET software (ScienceWares, USA). The vibrating microelectrode had a 10-20 μ m spherical platinum black tip and vibrated with 20 μ m amplitude at an average distance of 100 μ m above the surface of the sample. The WSxMTM free software has been used for processing the SVET maps used for comparison.

The integrated ionic currents, I_{int} corresponding to integrated anodic ($I_{int} AN$), cathodic ($I_{int} CAT$) and overall ($I_{int} OV$) ionic currents as independent parameters for the number of observed data points were calculated by:

$$I_{int} = \sum_{n=1}^N i_n S_n \quad [1]$$

where i_n is the SVET current density measured in point n (at 100 μm above the surface), S_n is the surface area (cm^2) corresponding to one data point and N is the number of data points (anodic, cathodic or overall) considered for calculation.

Results and Discussion

Amplitude/Frequency Characteristic of the Noise

A spectrum analyzer was applied to determine the amplitude/frequency characteristic of the noise appearing at the SVET equipment probe at the measurement of the potential appearing above the corroded sample areas. The results showed that the main source of noise is the power line since the noise amplitude at 60 Hz was found to be the highest. The noise amplitude at 30 Hz used for probe vibration however was negligible low.

Pits Observation

The pits contained in the chromatized 6061-T6 aerospace aluminum alloy sample, shown in Fig. 4 was optically observed to find a suitable area to be scanned by SVET equipment for the noise suppression approach testing. A pit having an average diameter of about 60 μm , marked with a circle in Fig. 4 was chosen for this purpose.

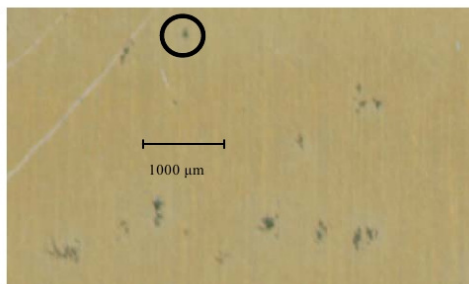


Figure 4. Partial photo of the chromatized 6061-T6 aerospace aluminum alloy sample.

Application of the Proposed SVET Noise Suppressing Approach

The SVET scanning of the chromatized Al sample yielded a potential-coordinate curve, where the noise amplitude is hundreds of times higher than the measured potential value, as shown in Fig. 5. Therefore, the measurement of the potential due to the corrosion was completely impossible without the application of a noise suppression

technique. Two techniques were applied for this purpose and the results were compared: based on the noise suppression approach presented here and based on lock-in amplifier.

The noise suppression approach described above was realized by home made SVET equipment built according to the block diagram presented in Fig. 3, which function is illustrated in Fig. 4. High input impedance amplifier providing 3 fA input bias current was connected to the vibrating probe. A NI USB 6009 DAS was used for the data acquisition. The power line synchronization was made by a zero crossing detector (a fast comparator) connected to the low voltage secondary coil of a transformer connected to the power line. The diameter of the Pt probe tip was about 1 μm .

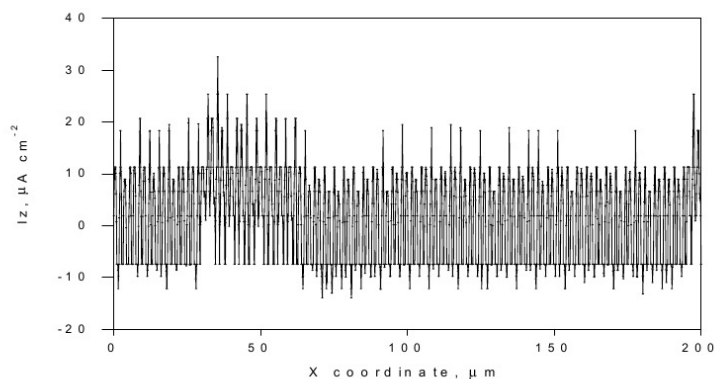


Figure 5. Current density obtained by SVET at 200 μm scanning across the part of the marked area in Fig. 4 of the cromatized Al sample surface.

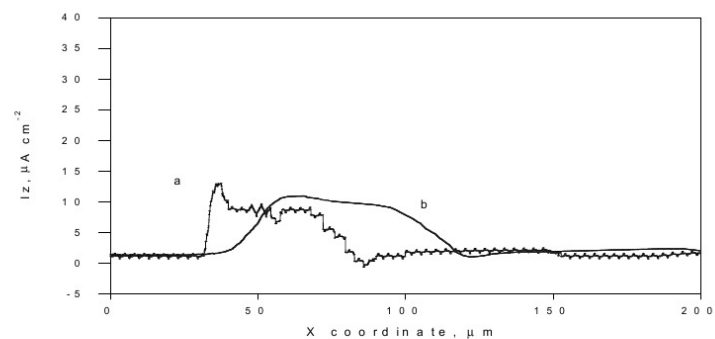


Figure 6. Current density curve shown in Fig. 5. Curve a: no low pass filter applied; Curve b: 200 ms time constant low pass filter applied.

The application of the noise suppression unit based on the approach, subject of the present paper, yields a sufficiently smooth curve, presented in Fig. 6, curve a. The integration time during the measurement was one power line cycles (16.6 ms). Although no low pass filter was applied in order to achieve maximal measurement rate, a considerable suppression of the noise was achieved. The low pass filter application connected after the noise suppression unit however results in a much smoother curve similar to that obtained with the lock-in amplifier application causing however a curve shift due to the time constant of the low pass filter (Fig. 6, curve b).

The current density map above the corroded metal surface obtained by the application of a 200 ms low pass filter is shown in Fig. 7.

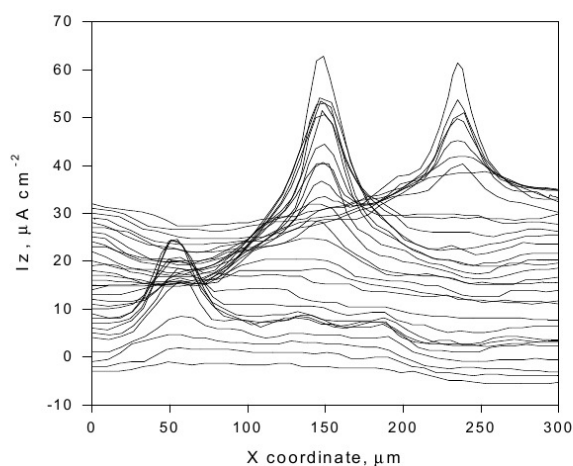


Figure 7. Current density map over the corroded chromatinized 6061-T6 aerospace aluminum alloy in 0.05M NaCl.

The lock-in amplifier allowing known frequency signal extraction from extremely noisy environment (-60 dB) is usually applied combined with a low pass filter in the SVET measurements. The comparison of the results obtained by the lock-in amplifier application and the measuring unit based on the proposed approach showed the following:

- the average noise suppression calculated using the data obtained by the proposed approach was found to be 186.3 times or -45.4 dB without the application of a low pass filter, for two power line periods (33 ms) time constant of the measuring unit.
- the low pass filter application however increases the noise suppression up to about -58 dB.
- the value obtained by the application of a lock-in amplifier is about -61 dB.

These results proved that the high cost lock-in amplifier used in the SVET measurements can be successfully replaced by the simple unit based on the approach described here.

Conclusions

A simple concept for an inexpensive SVET measuring technique allowing the suppression of the noise up to -58 dB during the current density measurement above the corroded sample surface was developed and tested on chromatized 6061-T6 aerospace aluminum alloy. The obtained results are similar to those obtained with the application of the high cost lock-in amplifier (LIA) usually employed in SVET equipment, thus proving the possibility of LIA replacement by the proposed measuring technique.

Acknowledgments

R. Ramos Irigoyen expresses his thanks to CONACyT, Mexico for the grant received to complete his Ph. D. thesis work.

References

1. L. Jaffé and R. Nuccitelli, *J. Cell Biol.*, **63**, 614 (1974).
2. H. S. Isaacs, in *Localized Corrosion*, R. Staehle, B. Brown, J. Kruger and A. Agarwal, Editors, Vol. 3, p. 158, NACE International, Houston, (1974).
3. H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 722 (1991).
4. H. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1288(1985).
5. S. Fujimoto and T. Shibata, *Denki Kagaku*, **64**, 967 (1996).
6. R. S. Thornhill and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, 614 (1938).
7. R. S. Thornhill and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2109 (1938).
8. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry: an experimental approach*, p. 216, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, (1975).
9. K. R. Trethewey, D. A. Sargeant, D. J. Marsh and A. A. Tamimi, *Cor. Science*, **35**, 127 (1993).

Novel SVET Approach and its Application for Rapid Pitting Corrosion Studies of Chromatized Aerospace Aluminum Alloy

R. Ramos, R. K. Zlatev, M. S. Stoytcheva, B. Valdez, S. Kiyota

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali 21280,
México

The controversial statements reported till now about the local conductivity of the solution at its interface with the corroded specimen affecting the SVET results were verified by the simultaneous application of a combination of two measuring techniques: SVET and conductometry. Bare and chromatized AA 6061-T6 aerospace aluminum alloy samples in 5% NaCl solutions were employed in the experiments. It was confirmed that the local conductivity variations are negligible above the chromatized specimens obviously because of the pit sealing while about 4% changes were observed 5 minutes after the immersion of the bare samples. An approach for fast automatic detection of pit sites on the entire specimen surface, based on high resolution digital optical scanning coupled with image recognition software was developed and applied in the SVET/Conductivity experiments.

Introduction

The Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), first developed for biological applications (1), was further improved by Isaacs (2, 3) and applied for pitting, intergranular or galvanic corrosion studies. SVET known also as Scanning Vibrating Probe (SVP) or Current Density Probe (CDP) allows the determination of the current distribution above the local anodic and cathodic electrochemical reactions that happen on the freely corroding metal surface. The ionic current flowing through the solution between the anodic and the cathodic zones of the corroded surface causes occurring of a potential gradient depending on the local solution conductivity and decays with the distance from the corroded surface. A basic study on these phenomena has been reported by Wagner (4). Being a further improvement of the Scanning Reference Electrode Technique developed earlier (SRET) (5, 6), SVET provides higher sensitivity due to its higher signal to noise ratio (S/N): while the potential gradients measured by SRET are about 200 μV , gradients as low as 5 μV are measurable by SVET (7-10). These values are limited by the noise level.

The mechanical vibration of the SVET sensing probe converts the DC potential gradient in AC signal with the frequency of the probe vibration and amplitude proportional to the ion current density above the corroded specimen. By the application of a lock-in-amplifier (LIA) able to recover AC signals with known frequency from very noisy environments (-60 dB), the appearing AC signal is separated and measured.

Local measuring techniques combinations allow more complete characterization of the localized corrosion processes (11). Ogle et al. (12) applied local pH and current

density measurements to galvanized steel cut edge corrosion. Park et al. (13) reported a combination of pH measurement and polarization curves registration at local corrosion sites containing MnS inclusions. Vuillemin et al. (14) reported a combination of SVET, AFM and SAM (Scanning Auger Microscopy) applied to pitting corrosion of a MnS inclusion on 316L stainless steel, employing aggressive solution injection (NaCl, H₂SO₄ or HCl).

As established by Oltra et al. (11), significant changes in solution chemistry may occur very close to the corroded surface, so that the conductivity may be unknown and some of the currents can be controlled by diffusion as well. For example dynamic local change in surface composition due to precipitation of dissolved species coming from inclusion dissolution has been reported by Vuillemin et al. (14). Thus, the effect of the ohmic drop which stabilizes the localized corrosion processes becomes part of the electrochemical polarization of the system in terms of electrochemical kinetics (11).

On the other hand Deshpande (15) stated that the solution conductivity increase is marginal (less than 0.4%) confirming that there was no difference in the conductivity values, closer to the galvanic couple and in the bulk solution.

The mentioned controversial statements determine the need of real time local conductivity monitoring at the nearest surface environments together with the SVET measurements and this is the objective of the present work. An approach allowing fast pits detecting was applied, based on high resolution specimen digital scanning coupled with image recognition software application yielding probable pits coordinates database used further for automatic SVET scanning of the probable pit sites only jumping over the unaffected areas.

Experimental

Specimens Preparation and Testing Electrolyte Composition and Concentration

The approach subject of the present work was tested using 1 by 1 cm bare and chromatized AA 6061 T3 aerospace aluminum alloy specimens. Salt spray testing procedure according to the ASTM B117 standard requirements was applied to provoke pits appearing. The alodining process was applying for the chromatizing yielding: Cr(OH)₂HCrO₄ and Cr₂O₃.1.2H₂O (48 to 80 %); Al₂O₃, AlF₃, AlOF, AlOOH (15 to 30 %) coatings composition. Although the detailed mechanisms by which Cr⁶⁺ decreases the corrosion rate of Al alloys are still unclear (16) Cr⁶⁺ inhibits the cathodic reactions (primarily oxygen reduction) and the active sites in the alloy (17).

Non-buffered 5% (0.86mol dm⁻³) NaCl solutions with a conductivity of 7.01 Sm⁻¹ at 20°C was used in all the experiments. This relatively high salt concentration was chosen to obtain a measurable signal employing small size conductometric electrodes (vibrating probe tips).

SVET / Conductometric Equipment

Home made equipment was applied for the pitting corrosion studies employing two vibrating probes setup allowing SVET and conductivity measurements. One of the probe

tips was used for SVET measurements and both for the conductometric ones. For every step of the surface scan the SVET signal was registered and a sine wave voltage was applied between the probes and the corresponding AC current was registered. A NI USB 6009 Data Acquisition System coupled with NI Lab View software were used for SVET and conductivity measurements, as well as for the application of the conductometric sine wave voltage with amplitude of 100 mV p-p and frequency of 60 Hz, synchronized with the power line. The same frequency was applied for the SVET probe vibration and as reference frequency of the lock-in amplifier.

A PC controlled linear stage mechanisms allowing fast positioning of the vibrating probe were employed for X and Y coordinate specimen scanning. A voltage driven lens focusing mechanism taken from a CD drive was employed for Z direction positioning of the probes (within 1.5 mm) and its vibration with amplitude of 10 μm at 50 μm distance from the specimen. All the movements of the vibrating probe were computer controlled by proper NI Lab View software application.

Digital Optical Scanning and Image Recognition Software

A commercial Epson Perfection V750-M Pro scanner with optical resolution of 9600/6400 dpi allowing 2.65 by 3.97 μm areas distinction on the sample surface was applied for the digital image acquisition of the corroded sample. The output JPEG file was further processed by a home made image recognition software yielding: a) probable pits recognition; b) real pits distinction from pits looking stains; c) coordinates of the probable pits virtual centers and equivalent diameter determination vs. the sample zero and d) creation of database of pits areas to be scanned by SVET/conductometry equipment.

While some false pits recognition as real (probable) leads to SVET measuring time increase only, the real pits not recognized by the software decrease the reliability of the proposed approach. That is why the recognition threshold of the software was chosen low and the pits having 50% or more calculated probability were included in the data base to be scanned by the SVET equipment.

Results and Discussion

SVET signal calibration

The equation (1) allows the conversion of the measured potential gradient in current density (12):

$$j = \sigma (\Delta E/A) \quad [1]$$

where:

j is the current density in A m^{-2} ;

σ is the conductivity of the electrolyte solution assumed to be a constant.

ΔE is the potential difference across the vibration amplitude in V;

A is the vibration amplitude.

Since σ and A are constants, the equation [1] can be presented simpler as: $j = K \Delta E$. Thus, the aim of the SVET calibration is the determination of the coefficient K . For this purpose an acrylic cell with two Pt disc electrodes 25 μm in diameter placed on its bottom was employed. Known constant currents (j) in the range from 0.2 to 10 μA were imposed between the two Pt electrodes by the application of a galvanostat and the surface above the Pt micro-disc anode was scanned by the SVET probe vibrating with 10 μm amplitude at a constant height of 50 μm . The maximal potential gradient ΔE measured at the center of the Pt anode was plotted against the imposed current values and the coefficient K determined as the slope of the curve was found to be $7.82 \times 10^5 \text{ A V}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Conductometer calibration

NaCl water solutions with known concentrations in the range from 5 to 10 Sm^{-1} were employed for conductometer calibration. The measured AC current flowing between the two probe tips (caused by the imposed AC voltage with 100 mV p-p amplitude) was plotted against the solution conductivity. The calibration curve has the following characteristics: $b[0] = 1.06$ and $b[1] = 0.07$.

Current density/conductivity mapping

Control samples experiments. They involve bare Al 6061-T3 specimens in 5% NaCl solution were carried out as a reference. The bare metals exhibited one or more dynamic zones of anodic activity, reflecting sites of localized corrosion. The pits appeared almost immediately, with the observation of significant currents flowing during the first SVET scan and then decaying rapidly because of the passivation on a time scale of tens of minutes.

Family of SVET profiles registered by multiple X scan of same pit area ($Y = 0$) every 5 minutes during 20 minutes are shown in Fig. 1 (left). The anodic current decreases with the time because of the passivation (curves **a** to **d**), while the cathodic sites are affected by corrosion products precipitation provoking the same effect.

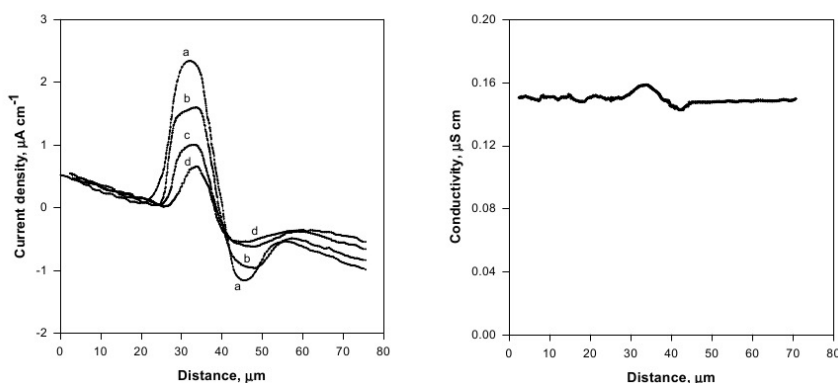


Figure 1. Current density (left) and local conductivity (right) profiles above a pit site

The conductivity profile corresponding to the SVET curve **a** and registered simultaneously 5 minutes after the specimen immersion is shown in Fig.1 (right). A 4.8% increase observed above the anodic zone due to the metal dissolution while the cathodic current decrease with 4.0% probably due to the corrosion products precipitation caused by the increased pH according to the cathode reaction:



The obtained values for the local conductivity are much higher than those reported by Deshpande (15) but not indicating “significant changes in solution chemistry” as stated by Oltra et al. (11). The registered conductivity decreases with the time due to the corrosion products precipitation and becomes rather undistinguishable from the noise 7 minutes after the immersion.

The time dependent anodic current decrease was studied by potentiodynamic Tafel plots as well. Two curves were registered 5 minutes (curve **a** in Fig. 2) and 40 minutes (curve **b** in Fig. 2) after immersion of the specimen in the test solution. The entire specimen surface was covered by polymer resin except the studied pit. As shown in Fig. 2, the anodic current decays about 10 times while the pitting potential remains almost the same during the time of immersion.

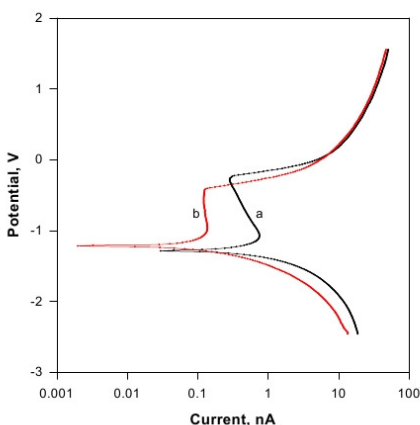


Figure 2. Tafel plots of bare aerospace 6061-T6 aluminum alloy: curve **a**, 5 minutes of immersion; curve **b**, 20 minutes of immersion in 5% NaCl test solution

Chromatized samples experiments. They were carried out using specimens chromatized by alodining process including 60 s chromatizing stage. The pits to be studied were searched automatically by the application of high resolution specimen digital optical scanning followed by image processing employing recognition software yielding database containing probable pits centre coordinates and its equivalent diameters

(areas to be scanned). These data were used by the SVET/conductometer scanning equipment for surface mapping.

Pits having equivalent diameter from about 5 μm as the one shown in Fig. 3 up to about 700 μm were studied. The low limit of the pit size was determined by the digital optical scanner resolution.

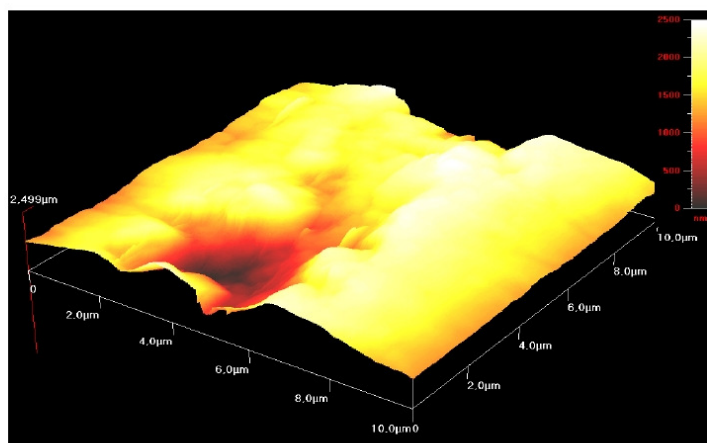


Figure 3. AFM image of the pit studied by SVET/EC

In Fig. 4 is presented a complete 3D SVET map of the current densities distribution above the pit shown in Fig. 3. The conductivity scanning performed simultaneously showed no changes in the local solution conductivity above the pit or at least these changes are smaller than the noise level. The small equivalent diameter of the studied pit may serve as one of the probable explanations of this fact. It is more probable however that the self-sealing of the porous layer and barrier layer formation occurring during the immersion in testing solution prevent the conductivity changes. Unfortunately the SVET/conductometer equipment is not sufficiently rapid to register this process occurring very rapidly since the measuring unit needs time for the positioning above the studied pit.

Although the mechanisms of chromate inhibition of the corrosion rate of Al alloys to remain still unclear the chromate-containing coatings protects mainly the damaged areas (18, 19). Several redox reactions are possible, including direct oxidation of metal substrates.(29,30) may occurs provoked by the oxidizing power of CrO_4^{2-} . In these processes the Cr^{6+} is reduced to Cr^{3+} and as a consequence, composite oxide/hydroxide adherent films are formed with the general composition $x\text{Al}_2\text{O}_3/y\text{Cr}_2\text{O}_3$ or $x\text{Al}(\text{OH})_3/y\text{Cr}(\text{OH})_3$, where x and y are variable, depending on conditions (20). The negative charge on CrO_4^{2-} (or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) facilitates migration of Cr^{6+} to anodic sites where such passivation processes occur. Based on these facts lead one may concludes that the local conductivity above the bare metal pit zones undergoes changes during its contact

with the NaCl test solution due to the metal dissolution. The presence of chromate however provokes pits sealing and hence no local solution conductivity changes occurs.

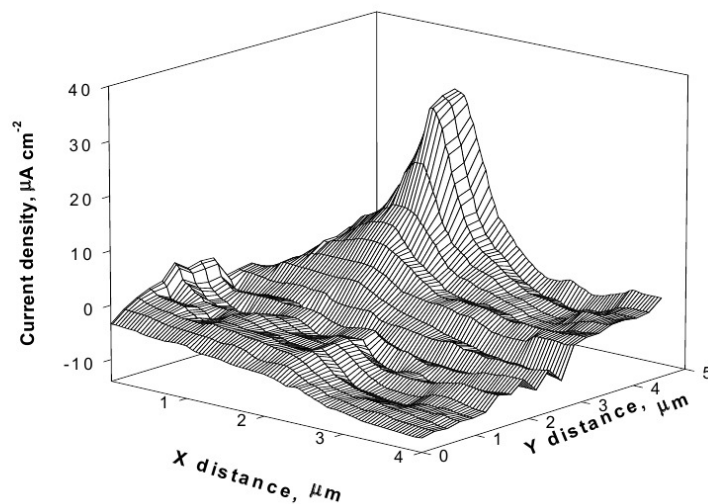


Figure 4. SVET map of the current density distribution above the pit shown in Figure 3

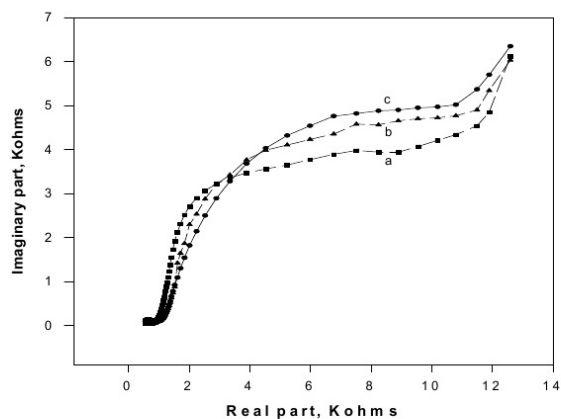


Figure 5. Nyquist curves of chromatized Al 6061-T3 aluminum alloy specimen in 5% NaCl. From curve **a** to curve **c**: 5; 10 and 20 min after the immersion

The chromatized specimen pits self sealing was confirmed by EIS experiments as well: as seen from Fig. 5 the registered Nyquist curve shows a capacitive behavior. Curve **a** corresponds to the very beginning of the corrosion process while curves **b** and **c** are related to the corrosion process in progress demonstrating an improvement of the corrosion resistance most probably due to the pits sealing.

Determination of the Software Reliability Percentage

While all the probable pits having equivalent diameters more than 15 μm were 100% recognized by the software, its reliability percentage decreased to 90.6 % together with the decrease of the pits size to 5 μm compared with the microscopic observation results. The average number of the “false” pits (pits-like stains) was found to be about 9 % of the discovered real pits. While the recognition of some false pits cause extension of the SVET measuring time only, the omitting of some real pits causes software reliability decreasing. That is why the recognition threshold of the software was chosen low and all pits having 50% or more calculated probability were included in the data base to be scanned by the SVET/conductometry equipment.

Conclusions

An approach allowing fast pits searching was applied, based on a high resolution specimen digital scanning coupled with image recognition software application yielding probable pits coordinates database used further for automatic SVET scanning of the probable pit sites only jumping over the unaffected areas.

The controversial statements of Oltra et al. (11) and Deshpande (15) about the local conductivity changes of the SVET test solution affecting the results obtained by this measuring technique were verified combining the SVET with local conductivity measurements simultaneously. It was found that no changes occurs in case of chromatized by alodining process AA 6061 - T6 specimens, while in the case of bare specimens the conductivity changes are 10 fold higher than these stated by Deshpande (15). Being about 4% only, they can not be considered as “significant”, as claimed by Oltra et al. (11).

Acknowledgments

Rogelio Ramos Irigoyen acknowledges CONACyT, Mexico for the grant received to complete his Ph. D. thesis work (Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, Instituto de Ingeniería, UABC).

References

1. L. Jaffe and R. Nuccitelli, *J. Cell. Biol.*, **63**, 614 (1974).
2. H. S. Isaacs, in: *Localized Corrosion*, R. Staehle, B. Brown, J. Kruger and A. Agarwal, Editors, Vol. 3, p. 158, NACE International, Houston, (1974).
3. H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 722 (1991).
4. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 116 (1951).
5. H. S. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1288 (1985).

