

Aplicación de la Desviación Absoluta de la Mediana (DAM) al análisis de ruido electroquímico

A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.M. SÁNCHEZ-AMAYA, M. MARCOS¹

Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Univ. de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar. Puerto Real, 11510, Cádiz.

¹Departamento de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial. Universidad de Cádiz. Escuela Superior de Ingeniería. 11003 Cádiz.

En el análisis de señales de ruido electroquímico se emplean frecuentemente parámetros estadísticos para evaluar distintos procesos de corrosión. Algunos de los parámetros más utilizados son la media del potencial, la desviación estándar de la corriente, y la resistencia de ruido. En la bibliografía se encuentran descritos múltiples ejemplos en los que estos parámetros han sido utilizados con éxito. No obstante, su empleo puede conducir a interpretaciones erróneas en el caso de que las señales a analizar presenten una alta asimetría. Para el estudio de sistemas que dan lugar a señales con estas características, en este trabajo se propone utilizar parámetros alternativos que conducen a una interpretación más fiable de los registros experimentales. Concretamente, se propone el empleo de parámetros tales como la Mediana, la Desviación Absoluta de la Mediana (DAM) y la resistencia de ruido calculada a partir de los parámetros anteriores.

Palabras Clave: Ruido Electroquímico, Corrosión, Resistencia de Ruido, Mediana, Desviación Absoluta de la Mediana.

Median Absolute Deviation (MAD) applied to the analysis of electrochemical noise

Statistical parameters are usually applied for analysing electrochemical noise signals coming from corroding systems. Thus, among those, mean voltage, current standard deviation and noise resistance have been both frequently and successfully used to analyse ENM data. However, their application can lead to wrong interpretations when asymmetric signals are analysed. For studying this kind of signals, alternative parameters are proposed in this paper in order to get reliable interpretations of experimental data. These statistical parameters are Median, Median Absolute Deviation (MAD), and a new Noise Resistance (calculated through MAD).

Keywords: Electrochemical Noise, Corrosion, Noise Resistance, Median, Median Absolute Deviation.

1. INTRODUCCION

La medida del ruido electroquímico es una técnica de desarrollo reciente cuya expansión se encuentra supeditada a los métodos matemáticos empleados en el análisis de los registros experimentales (1,2). Entre estos métodos de análisis, el que ha alcanzado un mayor nivel de implantación es el basado en el empleo de parámetros estadísticos tales como la media del potencial, la desviación estándar de la corriente, y la resistencia de ruido. Estos parámetros se han aplicado con éxito en el estudio de diversos sistemas metal/medio corrosivo. No obstante, los parámetros estadísticos clásicos encuentran ciertas limitaciones cuando son empleados para analizar señales sesgadas, como por ejemplo las formadas por la superposición de tránsitos en una misma dirección. De acuerdo con (3), registros con esta característica suelen aparecer al estudiar electrodos pasivos o metales recubiertos. Adicionalmente, existen configuraciones experimentales que estimulan la aparición de tránsitos en corriente en una sola dirección (4-6). Por lo tanto, para estudiar este tipo de sistemas se hace necesario utilizar nuevos parámetros que permitan superar los inconvenientes que existen al emplear parámetros estadísticos clásicos. Con este objetivo, en el presente trabajo se propone el empleo de parámetros estadísticos robustos en el análisis de señales sesgadas. Al tratarse de una primera aproximación, los parámetros propuestos se aplican al análisis de señales simuladas.

2. MEDIANA VS. MEDIA

Los registros de la evolución del potencial de corrosión en función

del tiempo suelen emplearse para obtener información relacionada con la evolución de un material metálico sujeto a corrosión (7,8). En sistemas que experimentan corrosión uniforme, las señales de ruido electroquímico se caracterizan por presentar muchos tránsitos difícilmente distinguibles de la línea base (2). Estos registros contienen un elevado número de datos, por lo que normalmente se suele recurrir a condensar la información para su estudio. Así, una práctica habitual es agrupar los datos en series temporales y promediar los valores de cada serie. De esta forma, se suele emplear el valor de la media aritmética para representar al conjunto de valores obtenidos.

Por el contrario, en sistemas que experimentan procesos de corrosión localizada, Figura 1, las señales pueden considerarse formadas por tránsitos y una línea base. En la Figura 1 se ha incluido el valor calculado de la media para el registro estudiado. Al observar dicha figura puede comprobarse como la media aritmética, en este tipo de registros, carece de significado físico. En la misma figura se ha representado el valor de la mediana del conjunto de datos incluidos en el registro. En ella puede observarse que el valor de la mediana se aproxima a la línea base, mientras que la media no tiene ninguna correspondencia física con las distintas componentes de la señal. Por otra parte, la diferencia entre la media y la mediana aumentará al aumentar el sesgo de la señal estudiada.

Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que al analizar señales con alto sesgo la mediana puede ser utilizada como una primera aproximación al valor de la línea base del registro, parámetro que resulta de gran utilidad en el análisis de señales que presentan tránsitos.

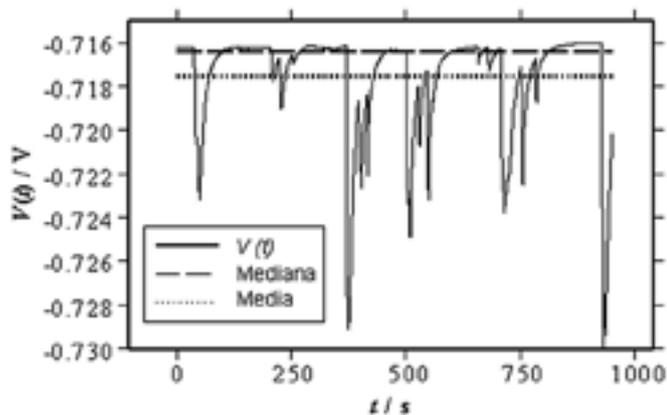


Figura 1. Registro temporal del potencial correspondiente a muestras de AA5083 tras 31 horas de exposición en disolución de NaCl 0.6 M + 1.4 mM CeCl₃.

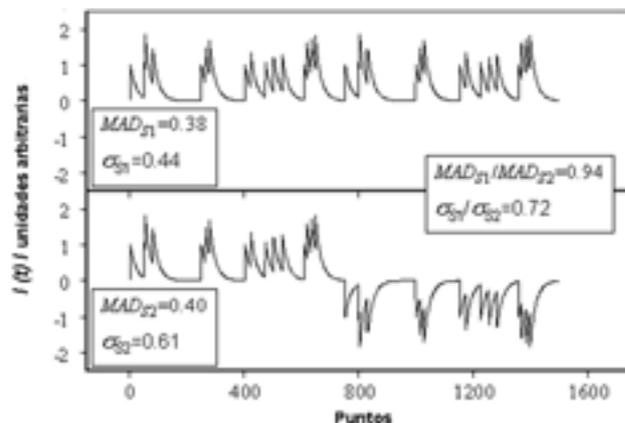


Figura 2. Registros de corriente simulados, formados por una primera parte idéntica, y una segunda parte idéntica a la primera (S1) o la imagen especular de ésta (S2). Comparación de los valores de σ y DAM.

3. DESVIACIÓN ABSOLUTA DE LA MEDIANA VS. DESVIACIÓN STANDARD.

La desviación estándar de un registro temporal x_i , σ_x , es uno de los parámetros estadísticos más simples para medir la magnitud de las fluctuaciones en señales de ruido electroquímico. Normalmente, los valores de este parámetro se asocian con la velocidad de corrosión. De esta forma, cuanto mayor sea la desviación estándar de un registro mayor será la velocidad de corrosión del sistema estudiado (8,9). Para el análisis de señales sesgadas es posible utilizar un parámetro, con un significado equivalente a la desviación estándar, que se denomina Desviación Absoluta de la Mediana (DAM). Este parámetro, también conocido como Desviación Estándar Robusta, se define como:

$$DAM_{x_i} = 1.4826 \cdot \text{mediana} (|x_i - \text{mediana}(x_i)|) \quad [1]$$

donde la constante toma un valor de 1.4826 para que la estimación sea consistente con la desviación estándar en el modelo gaussiano.

A continuación se discuten los resultados obtenidos al emplear la desviación estándar y la desviación absoluta de la mediana en el análisis de las señales S1 y S2 representadas en la Figura 2. En esta figura se incluyen dos señales simuladas de ruido en corriente. La primera parte de ambas señales es idéntica y está constituida por una serie de tránsitos aleatorios. La segunda parte de la señal S1 es la repetición de su primera parte, mientras que la de la señal S2 es la imagen especular de su primera parte. Estos registros pueden considerarse obtenidos mediante una configuración experimental de dos electrodos de trabajo y uno de referencia (2). Así, si los tránsitos fueran consecuencia de la aparición de micropicaduras, el número y la magnitud de las micropicaduras debería ser el mismo en ambas señales. En tal caso, las diferencias observadas entre las señales S1 y S2 serían debidas a que las micropicaduras que provocan la aparición de los tránsitos de la señal S1 se habrían desarrollado en un solo electrodo de trabajo. En la señal S2 la mitad de las micropicaduras se habrían formado en un electrodo de trabajo y la otra mitad en el otro. Por lo tanto, al emplear las señales S1 y S2 para evaluar el daño sufrido por el sistema se deberían obtener resultados semejantes, independientemente de la señal utilizada para evaluarlo.

Al utilizar la desviación estándar para estimar la actividad del sistema se obtienen valores diferentes para las señales S1 y S2, siendo $\sigma_{S1}/\sigma_{S2}=0.72$. Por el contrario, la diferencia disminuye al evaluar la actividad del sistema mediante la desviación absoluta de la mediana, de forma que $DAM_{S1}/DAM_{S2}=0.94$. Estos resultados ponen de mani-

fiesto que la DAM permite mejorar la calidad del análisis de señales sesgadas. Sin embargo, a pesar de las mejoras conseguidas al emplear el estimador robusto, siguen existiendo diferencias entre los valores calculados de DAM_{S1} y DAM_{S2} . El estimador ideal, que conduciría a los mismos valores para las señales S1 y S2, debería promediar la desviación entre cada punto y la línea base. Al emplear la DAM se promedia la desviación entre cada punto y la mediana de la señal. De acuerdo con los resultados incluidos en la Figura 1, este último valor no coincide exactamente con la línea base. No obstante, es una mejor aproximación a la línea base que la media, lo cual conduce a una mejora en los resultados.

4. RESISTENCIA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

La resistencia de ruido, R_n , se define como la relación entre la desviación estándar en potencial y la desviación estándar en corriente (10):

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad [2]$$

En sistemas que sufren corrosión localizada con baja actividad, los tránsitos en corriente suelen aparecer en ambos sentidos; positivo y negativo. Por el contrario, los tránsitos en potencial son exclusivamente negativos. En estos casos, la diferencia de sesgo de ambas señales podría afectar al valor de R_n . De acuerdo con la discusión efectuada en apartados anteriores, para evitar este problema se podría recurrir a calcular la resistencia de ruido a partir de los valores de la DAM de acuerdo con la expresión:

$$R_n = DAM_v / DAM_i \quad [3]$$

Con esta expresión se podrían reducir los problemas derivados del análisis de señales con alto sesgo.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se propone el empleo de parámetros estadísticos robustos para el análisis de señales de ruido electroquímico presentan alto sesgo. En primer lugar, se propone que en señales con tales características el promedio de los valores absolutos sea calculado a través de la mediana, en lugar de utilizar la media. La mediana es propuesta

como una mejor aproximación para el cálculo de la línea base en este tipo de registros.

En aquellos casos en que se desee estimar la actividad del sistema estudiado, se propone cuantificar la magnitud de las fluctuaciones mediante la Desviación Absoluta de la Mediana (DAM). Este parámetro debería ser interpretado, en el análisis de señales sesgadas, en los mismos términos que es utilizada la desviación estándar para el análisis de señales gaussianas. Por último, para este tipo de sistemas se sugiere calcular la resistencia de ruido a partir de los valores de la DAM.

Dado que en este trabajo se han utilizado señales simuladas, la validez definitiva de los parámetros propuestos será contrastada en el futuro haciendo uso de registros experimentales de ruido electroquímico.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, el proyecto MAT2001-3477 y por la Junta de Andalucía.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.A. Cottis. "Interpretation of electrochemical noise data". *Corrosion* 57 [3] 265-285 (2001)
2. A. Aballe, F. J. Botana y M. Marcos. "Ruido electroquímico: Métodos de análisis". Ed. Septem Ediciones. Oviedo (2002).
3. A. Bautista, F. Huet. "Noise resistance applied to corrosion measurements – IV. Asymmetric coated electrodes". *J. Electrochem. Soc.* 146 [5] 1730-1736 (1999).
4. P.C. Pistorius. "Design aspects of electrochemical noise measurements for uncoated metals: electrode size and sampling rate". *Corrosion* 53 [4] 273-283 (1997).
5. M.L. Benish, J. Sikora, B. Shaw, E. Sikora, M. Yaffe, A. Krebs, G. Martinchek. "A new electrochemical noise technique for monitoring the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride-containing solutions". *Proc. Corrosion/98* 370, NACE International, Houston, TX, USA, 1998.
6. J. F. Chen, W. F. Bogaerts. "Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion". *Corrosion* 52 [10] 753-759 (1996).
7. J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert, D.C. Silverman. "ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement". Pp. 446-470, en *"Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277"*. Ed: J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 1996.
8. F. Mansfeld, H. Xiao. "Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity" *J. Electrochem. Soc.* 140 [8] 2205-2209 (1993).
9. P.C. Pistorius. "The effect of some fundamental aspect of the pitting corrosion of stainless steel on electrochemical noise measurements". Pp. 343-358, en *"Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277"*. Ed: J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 1996.
10. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam. "Noise resistance applied to corrosion measurement. I. Theoretical analysis" *J. Electrochem. Soc.* 144 31-37(1997).

Recibido: 1.2.03
Aceptado: 30.11.03

